

**Untersuchungen zur
Hydrophilie und Selektivität
polymerer stationärer Phasen
für die Ionenaustauschchromatographie**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

M. Sc. Lea Bohra
geb. Mohr
aus Dillenburg

Marburg, 2020

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von Januar 2014 bis Dezember 2017 unter der Leitung von Prof. Dr. Andreas Seubert am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als Dissertation angenommen am 03.11.2020

Erstgutachter: Prof. Dr. Andreas Seubert

Zweitgutachter: Prof. Dr. Norbert A. Hampp

Tag der Disputation: 20.11.2020

Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich bei allen Menschen, die mich während meines Studiums und der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt und begleitet haben.

Zunächst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert für die Überlassung eines höchst interessanten Forschungsthemas sowie für die Bereitstellung meines Labor- und Arbeitsplatzes. Zahlreiche konstruktive Diskussionen und Ratschläge sowie die stets vorhandene freundliche Unterstützung haben wesentlich zur Entstehung meiner Arbeit beigetragen. Besonders bedanken möchte ich mich außerdem für die große Geduld, die mir zuteilwurde.

Herrn Prof. Dr. Norbert A. Hampp möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken.

Für die Bereitstellung der ionenchromatographischen Anlagen gilt mein Dank der Firma Metrohm AG, Herisau CH.

Dem gesamten Arbeitskreis Seubert danke ich für eine unglaublich tolle Arbeitsatmosphäre, die stets dafür gesorgt hat, dass der Spaß während der Arbeit nicht zu kurz kam. Besonders großer Dank gilt Friedrich Bönisch, Achim Kaltz, Dorothee Nehles, Jonathan Tripp und Christian Winter für konstruktive, fachliche Diskussionen, für gegenseitige Unterstützung, wann immer sie nötig war und für schöne Kaffeekränzchen, die weit über einen rein professionellen Kontakt hinausgingen. Rüdiger Penzel danke ich für die gerätetechnische Unterstützung jedweder Art. Nicht unerwähnt bleiben sollen die zahlreichen Arbeitsstunden, die Achim Kaltz für die Funktionalisierung meiner Polymere aufgewendet hat. Selbiges gilt für Dorothee Nehles und Jonathan Tripp für die Durchführung einiger spezieller Funktionalisierungsreaktionen sowie für Friedrich Bönisch für die durchgeführte ICP-MS-Analytik. Meinen Forschungspraktikanten Marvin Gernhardt und Nikolai Huwa danke ich für ihre Zuarbeit.

Für die Geduld beim Korrekturlesen der Arbeit bedanke ich mich bei Yasemin Stoppel und Mirjam Stippak.

Abschließend danke ich meiner Familie und meinen Freunden, die mich während der Zeit meines Studiums immer begleitet und unterstützt haben. Danke an Heike Stump und Mirjam Stippak, ohne die ich den Weg an die Universität Marburg wohl niemals eingeschlagen hätte. Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir eine sorglose Studienzeit sowohl in Frankfurt als auch in Marburg ermöglicht haben. Der größte Dank aber gilt Marco, der weiß, wie sehr er mich unterstützt hat und Bruno, der viele Stunden ohne mich verbringen musste.

Kurzzusammenfassung

Lea Bohra

Untersuchungen zur Hydrophilie und Selektivität polymerer stationärer Phasen für die Ionenaustauschchromatographie

Schlüsselwörter: Ionenchromatographie, RP-HPLC, Hydrophilie, Polarität, Selektivität, Saatverfahren, radikalische Polymerisation, Porosität

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Synthese poröser Polymerpartikel, die als Säulenmaterialien in der Ionenaustauschchromatographie eingesetzt werden können, und deren Charakterisierung in Bezug auf ihre hydrophilen Eigenschaften. Die methodische Herangehensweise umfasste alle Aspekte der Herstellung von IC-Säulen. Basierend auf einem hydrophoben DVB-EVB-Referenzpolymer erfolgte die Auswahl hydrophiler Monomere, deren Einsatz im Saatverfahren nach UGELSTAD und die Umsetzung ausgewählter Polymere zu Anionenaustauschern unter Berücksichtigung der ermittelten Polaritäts- und Porositätskennndaten.

Die Herstellung und Charakterisierung einer hydrophilen Polymerbibliothek erfolgte im Hinblick auf den Einfluss der Hydrophilie von Trägermaterialien auf die Selektivitätseigenschaften in der Ionenchromatographie. Der dazu notwendige Einsatz neuer Monomere hatte gleichzeitig zum Ziel, das Verständnis der Möglichkeiten und Grenzen des UGELSTAD-Prozesses bei der Verwendung hydrophiler Monomere und Porogene zu erweitern. Die Untersuchung der Polymere und der darauf basierenden Anionenaustauscher diente dazu, neue Erkenntnisse bezüglich der Bromatselektivität zu gewinnen und eine Basis für die Vorhersage von Selektivitätseigenschaften anhand der Betrachtung nicht funktionalisierter Polymere zu schaffen.

Im Rahmen der Polymersynthese war die Herstellung verschiedener Trägermaterialien auf Basis nicht-styrolischer Monomere erfolgreich. Zudem konnte die Funktionalisierung durch Anwendung unterschiedlicher Methoden realisiert werden, sodass Austauscher mit variierenden funktionellen Gruppen erzeugt wurden. Die Charakterisierung der Porosität wurde mit der inversen SEC durchgeführt und um die Methode der Stickstoffadsorption ergänzt. Die Betrachtung der Hydrophilie erfolgte zunächst anhand der relativen Retention zweier Analyten in der IC und HPLC. Für ein vertiefendes Verständnis wurden die Methoden der Methylen- und Eluentselektivität sowie die Bestimmung von *excess adsorption isotherms* eingesetzt, wodurch gezeigt werden konnte, dass die Neigung der Polymere zur Adsorption einer Wasserschicht einen entscheidenden Einfluss auf die Selektivität hat.

Abstract

Lea Bohra

Investigation of hydrophilicity and selectivity of polymeric stationary phases for ion exchange chromatography

Keywords: ion chromatography, reversed phase chromatography, hydrophilicity, polarity, selectivity, seeded polymerization, free-radical polymerization, porosity

The presented research focused on the synthesis of porous polymer particles, which can be applied as column packings in ion chromatography, and their characterization regarding their hydrophilic properties. The methodological approach comprised all aspects of the manufacturing process of IC columns. Based on an established hydrophobic DVB-EVB polymer as reference material, the selection of hydrophilic monomers and their use in the seeded polymerization process developed by UGELSTAD was carried out. The preparation of anion exchangers by functionalization of the polymers produced and the required characterization for the determination of porosity and polarity followed.

A hydrophilic polymer library was produced successfully and characterized in view of the influence of the support material's hydrophilicity on the selectivity in ion chromatography. The required use of new monomers additionally aimed at enlarging the understanding of possibilities and limitations of the UGELSTAD process when using hydrophilic components as reactants and additives. The investigation of the polymers and the associated anion exchangers served to obtain new insights into the selectivity of bromate and to create a basis for the prediction of selectivity properties by the examination of non-functionalized polymers.

In the course of polymer synthesis, the production of various support materials based on non-styrenic monomers was successful. Additionally, different functionalization methods could be applied, whereby anion exchangers with varying functional groups were created. The porosity was characterized using inverse size exclusion chromatography, which could be supplemented by the nitrogen adsorption method. The hydrophilicity was first considered on the basis of the relative retention of two analytes in ion chromatography and reversed phase liquid chromatography. For a deeper understanding, the methods of methylene and eluent selectivity as well as the determination of excess adsorption isotherms of water on surfaces were used. Thereby it could be shown that the tendency of different polymers to adsorb a water layer has a decisive influence on the selectivity of bromate in relation to chloride.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	X
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Grundlagen.....	6
2.1 Allgemeine Definition der Chromatographie.....	6
2.2 Kenngrößen der Chromatographie	8
2.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie.....	15
2.3.1 <i>Reversed Phase</i> -HPLC	16
2.3.2 Anionenaustauschchromatographie.....	24
2.3.3 Größenausschlusschromatographie	30
2.4 Stationäre Phasen für <i>Reversed Phase</i> -HPLC und Ionenaustausch- chromatographie	32
2.4.1 Ausführungsformen	32
2.4.2 <i>Reversed Phase</i> -HPLC	34
2.4.3 Ionenaustauschchromatographie	36
2.5 Synthesewege für polymere stationäre Phasen und Trägermaterialien.....	42
2.5.1 Grundlagen der radikalischen Polymerisation.....	42
2.5.2 Suspensionspolymerisation	44
2.5.3 Emulsionspolymerisation	45
2.5.4 Fällungs- oder Dispersionspolymerisation	48
2.5.5 Saatverfahren	51
2.6 Poröse Polymere mit hydrophilen Eigenschaften	54
2.7 Funktionalisierungsmethoden für polymere Trägermaterialien	59
2.7.1 Oberflächenfunktionalisierung	59
2.7.2 Pfropfpolymerisation	61
2.7.3 <i>Hyperbranched</i> -Funktionalisierung.....	64
2.7.4 Weitere Funktionalisierungsmethoden	66
2.8 Porosität und Polarität stationärer Phasen	67
2.8.1 Porosität.....	67
2.8.2 Polarität.....	77
2.9 Konzeptioneller Ansatz	85
3 Ergebnisse	87
3.1 Synthese und Charakterisierung von DVB-EVB-Referenzpolymeren	87
3.1.1 Alternative Synthese von DVB-EVB-Polymeren auf Basis eines Dispersionssaatlates	90

3.2	Polymerpartikel auf Basis methacrylischer Monomere	96
3.2.1	Hintergrund und Syntheseplanung	96
3.2.2	Reproduktion der Synthesestrategie nach SCHÜTZE	99
3.2.3	Funktionalisierung von Polymeren auf Methacrylatbasis	103
3.2.4	Variation des Quervernetzeranteils	106
3.2.5	Variation des Quervernetzertyps inklusive der Spacerlänge	127
3.2.6	Variation des eingesetzten Saatlatex	140
3.2.7	Untersuchungen zum Einsatz eines funktionellen Monomers	148
3.2.8	Untersuchungen zum Einsatz eines hydrophilen Quervernetzers ..	152
3.2.9	Einführung sekundärer und tertiärer ATRP-Initiatorstellen	171
3.2.10	Modifikation ausgewählter Polymethacrylate zur Steigerung der Hydrophilie	181
3.2.11	Fazit zu den Betrachtungen der Hydrophilie von Polymethacrylaten	191
3.3	Polymerpartikel auf Basis nicht-methacrylischer Monomere	192
3.3.1	Hintergrund und Syntheseplanung	192
3.3.2	Variation des Quervernetzers – Homopolymerisationen	195
3.3.3	Variation des Quervernetzers – Copolymerisationen	197
3.3.4	Variation des Porogens für die (Co-)Polymerisation von TAC	215
3.3.5	Modifikation ausgewählter Polymere zur Hydrophiliesteigerung ..	222
3.3.6	Fazit zum Einsatz und zur Charakterisierung nicht-methacrylischer Polymere	229
3.4	Erweiterte Charakterisierung der Porosität ausgewählter Polymere	230
3.5	Vergleichende Untersuchungen zur Hydrophilie ausgewählter Polymer- und Austauscherchargen	244
3.5.1	Untersuchung von Polymeren vor ihrer Funktionalisierung mittels Methylen- und Eluentselektivität sowie der Bestimmung von <i>excess adsorption isotherms</i>	245
3.5.2	Untersuchung von Anionenaustauschern mittels der Bestimmung von <i>excess adsorption isotherms</i>	255
3.5.3	Fazit zur vertiefenden Untersuchung der Polymer- und Austauscherhydrophilie	258
4	Zusammenfassung und Ausblick	260
5	Experimenteller Teil	266
5.1	Polymerisationen	266
5.1.1	Synthese des Polystyrol-Saatlatex nach GOODWIN	266
5.1.2	Synthese des Polystyrol-Saatlatex (Dispersionspolymerisation) ...	267

5.1.3	Synthese von DVB-EVB-Copolymeren nach UGELSTAD	269
5.1.4	Synthese von Polymeren auf Methacrylatbasis (UGELSTAD-Methode).....	272
5.1.5	Synthese von Polymeren auf Basis diverser Monomere (UGELSTAD-Methode).....	274
5.1.6	Einstellung neuer Saatlatexchargen.....	274
5.2	Synthese von Monomeren für die UGELSTAD-Synthese	275
5.2.1	Synthese von 2-(2-Brompropanoyloxy)-ethylmethacrylat.....	275
5.2.2	Synthese von 2-(2-Bromisobutyryloxy)-ethylmethacrylat.....	276
5.3	Modifikation von Polymeren.....	277
5.3.1	Hydrolyse von Polymeren	277
5.3.2	Umsetzung hydrolysierter Polymere mit Butandiol- diglycidylether	277
5.4	Funktionalisierung von Polymeren	277
5.4.1	Radikalische Pfropfpolymerisation	277
5.4.2	Funktionalisierung mit <i>N</i> -Methylpyrrolidin ²⁴⁶	279
5.4.3	Radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (ATRP).....	279
5.5	Charakterisierung von Polymeren	280
5.5.1	Packen von Trennsäulen.....	280
5.5.2	iSEC-Messungen	281
5.5.3	SEC-Messungen	282
5.5.4	RP-HPLC-Messungen	282
5.5.5	IC-Messungen.....	283
5.5.6	Stickstoffadsorptionsmessungen	284
5.5.7	Rasterelektronen- und lichtmikroskopische Charakterisierung.....	284
5.5.8	IR-Spektroskopie	285
5.5.9	UV/Vis-Spektroskopie.....	285
5.5.10	NMR-Spektroskopie	285
5.5.11	Elementaranalyse.....	286
5.6	Verwendete Geräte und Software.....	286
5.7	Verwendete Chemikalien	290
	Literatur.....	295

Abkürzungsverzeichnis

1,4-DMH	(1,4-Di(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenol
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
ATR	<i>attenuated total reflection</i>
ATRP	<i>atom transfer radical polymerization</i>
BDDA	1,4-Butandioldiacrylat
BDDGE	1,4-Butandioldiglycidylether
BDDMA	1,4-Butandioldimethacrylat
BEH	<i>bridged ethylene hydrid</i>
BET	BRUNAUER, EMMET, TELLER
BIEM	2-(2-Brompisobutyryloxy)-ethylmethacrylat
BJH	BARRETT, JOYNER, HALENDA
BPO	Dibenzoylperoxid
BrMA	2-(2-Brompropanoyloxy)-ethylmethacrylat
CHN	Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoffelementaranalytik
CyOH	Cyclohexanol
DAD	Diodenarray-Detektor
DBP	<i>disinfection byproduct</i>
DCM	Dichlormethan
DEAE	Diethylaminoethyl-
DEGDMA	Diethylenglycoldimethacrylat
DEMA	Diethanolmethylamin
DHDM	2,3-Dihydroxybutan-1,4-diyl-dimethacrylat
DMC	Methacryloxyethyltrimethylammoniumchlorid
DMEA	Dimethylethanolamin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNP	Desinfektionsnebenprodukt
DVB	Divinylbenzol
EGDMA	Ethylenglycoldimethacrylat
ELS	<i>evaporative light scattering</i>
EPA	<i>US Environmental Protection Agency</i>

EVB	Ethylvinylbenzol
GC	Gaschromatographie
GDGA	Glycerol-1,3-diglycerolatdiacrylat
GDMA	Glyceroldimethacrylat
GMA	Glycidylmethacrylat
GPC	Gelpermeationschromatographie
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HILIC	<i>hydrophilic interaction liquid chromatography</i>
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
HPMA	2-Hydroxypropylmethacrylat
HPMA(-Cl)	3-Chlor-2-hydroxypropylmethacrylat
IC	Ionenchromatographie
ICP-MS	<i>inductively coupled plasma – mass spectrometry</i>
IR	Infrarot
iSEC	<i>inverse size exclusion chromatography</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KPS	Kaliumperoxodisulfat
LC	Flüssigchromatographie
MA	Methacrylat
MCPBA	<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure
MEHQ	4-Methoxyphenol
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidin
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
NP	<i>normal phase</i>
OH	Hydroxyl-
PDI	Polydispersitätsindex
PEEK	Polyetheretherketon
PEGMA	Polyethylenglycolmethacrylat
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
PS	Polystyrol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RI	<i>refractive index</i>

RP	<i>reversed phase</i>
S	Styrol
SB3	4-Vinylbenzyltrimethylammoniumpropansulfonat
SDS	Natriumdodecylsulfat
SEC	<i>size exclusion chromatography</i>
SFC	<i>supercritical fluid chromatography</i>
SL	Saatlatex
SVP	1-(3-Sulfopropyl)-2-vinylpyridiniumhydroxid
TAC	2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin
TAF	1,3,5-Triacryloylhexahydro-1,3,5-triazin
TAIC	1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion
TBC	4- <i>tert</i> -Butylbrenzcatechin
TEA	Triethylamin
TEthOHA	Triethanolamin
TEGDMA	Triethylenglycoldimethacrylat
THF	Tetrahydrofuran
THFMA	Tetrahydrofurfurylmethacrylat
TMA	Trimethylamin
TMPTMA	Trimethylolpropantrimethacrylat
TPMA	Tris(2-pyridylmethyl)amin
UPLC	<i>ultra-performance liquid chromatography</i>
UV	<i>ultra violet</i>
V	Vinylhexanoat
VB	Vinylbenzyl-
VBC	Vinylbenzylchlorid
Vergl.	Vergleiche
Vis	<i>visible</i>
VQE	Vorquell'emulsion
VWD	<i>variable wavelength detector</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>
ZIC	<i>zwitterionic chromatography</i>

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die von HORVATH^[1] in den 1960er Jahren erstmals als Hochleistungsflüssigkeitschromatographie bezeichnete instrumentell-analytische Methode zur Auftrennung und zur quantitativen Erfassung von Stoffgemischen hat sich seit ihrer erstmaligen Erwähnung zu einer der meistgenutzten Analysentechniken in Industrie und Forschung entwickelt. Durch den Einsatz unterschiedlichster Säulenmaterialien kann eine große Bandbreite an Analyten erfasst werden. So ist die Analyse kleiner, neutraler^{[2][3]} und ionischer^[4] Moleküle genauso möglich wie die Auftrennung großer Biomoleküle^[5]. Zu diesem Zweck werden die apparativen Techniken der Ionen-, Normal- und Umkehrphasen- sowie der Größenausschlusschromatographie eingesetzt.

In den vergangenen Jahrzehnten hat sich der Einsatz der Ionenchromatographie in der Umwelt- und Bioanalytik sowie in der pharmazeutischen Industrie für die Untersuchung und Überwachung von Wasserproben und wässrigen Medien aus Produktionsanlagen etabliert.^[6] Ein besonderer Fokus liegt dabei auf der Trinkwasseranalytik, welche sehr strengen behördlichen Kontrollen unterliegt und daher eine robuste sowie möglichst leistungsstarke Methode für den Nachweis kleinster Verunreinigungen erfordert.^[7]

Das anorganische Anion Bromat wurde von der WHO sowie der US EPA bereits in den 1990er Jahren als möglicherweise krebserzeugend eingestuft und ist daher von besonderer Bedeutung für die menschliche Gesundheit beim Konsum von Trinkwasser.^[7] Bromat entsteht bei der Desinfektion von Trinkwasser durch Ozonierung als sogenanntes Desinfektionsnebenprodukt (DNP, DBP – *disinfection byproduct*) wenn Bromid zugegen ist.^[8] Die quantitative Erfassung von Bromat in Trinkwasserproben mittels Ionenaustauschchromatographie und Leitfähigkeitsdetektion wurde bereits 1996 in einer US EPA-Methode geregelt. Da sich gesetzlich geregelte Grenzwerte den neusten Forschungsergebnissen aus der Toxikologie anpassen und dadurch im Regelfall immer wieder niedriger gesenkt werden, erhöht sich der Anspruch an die Analysenmethode, da die nachzuweisenden Spuren an Bromat immer geringer werden.^[7] Problematisch bei dieser analytischen Fragestellung ist die Auflösung zwischen Bromat- und Chloridsignal in der Ionenchromatographie. Auf einer Vielzahl hochleistungsfähiger IC-Säulen erfolgt die Elution von Bromat hinter dem ubiquitären Chlorid, wodurch die quantitative Analytik des Oxyhalids beim Vorliegen großer Mengen an Chlorid beispielsweise durch breite Peaks sowie Peak tailing erschwert oder verhindert wird.^{[9][10]} Die Bestimmung von Bromat neben Chlorid ist daher Gegenstand einer Vielzahl an Forschungsarbeiten.

Um komplexen analytischen Fragestellungen wie der oben beschriebenen Bromatanalytik mit leistungsstarken und verlässlichen ionenchromatographischen Geräten und Methoden begegnen zu können, liegt ein Fokus der chemisch-analytischen Forschung nach wie vor auf der Herstellung neuartiger Säulenmaterialien.^[11] In der IC werden hauptsächlich mit sphärischen Partikeln unterschiedlichster Art gepackte Säulen eingesetzt, wobei auch der Einsatz von Polymermonolithen literaturbekannt ist.^[12] Bei der Verwendung partikulärer Packungsmaterialien beeinflussen Eigenschaften wie die Größe und Morphologie der Partikel sowie das Vorliegen von Agglomeraten und Sekundärpartikeln die Effizienz der IC-Säulen.^[13]

Säulenmaterialien für die Ionenchromatographie bestehen aus zwei Komponenten. Zum einen werden Trägermaterialien, auch als Grundgerüste bezeichnet, benötigt, zum anderen Ladungen tragende funktionelle Gruppen, wodurch Wechselwirkungen mit den ionischen Analyten möglich werden. Durch geeignete chemische Reaktionen oder elektrostatische Wechselwirkungen werden die Trägermaterialien kovalent und damit irreversibel oder reversibel mit den funktionellen Gruppen verbunden. Aufgrund der herausragenden chemischen und mechanischen Stabilität werden polymere Grundgerüste auf Basis von Styrol, Divinylbenzol und weiteren styrolischen Monomeren bei der Herstellung von IC-Säulen bevorzugt eingesetzt.^[11] Die extrem hydrophobe und zugleich aromatische Natur derartiger Polymere führt jedoch dazu, dass Adsorption einen Einfluss auf die Retention nehmen kann. Polarisierbare Anionen wie Nitrat und Iodid werden durch π - π -, Anionen- π - und VAN DER WAALS-Wechselwirkungen beeinflusst, wodurch unsymmetrische Peakformen auftreten können. Zudem ist der hydrophobe Charakter dieser Grundgerüste im Rahmen der Analytik von Oxohalogeniden wie beispielsweise Bromat und Chlorat problematisch. Diese coeluieren auf hydrophoben DVB-Säulen häufig mit Standardanionen, sodass eine Spurenanalytik erschwert ist. Die Retentions- und Selektivitätseigenschaften von IC-Säulen werden also nicht allein von der funktionellen Gruppe, sondern auch maßgeblich vom eingesetzten Grundgerüst beeinflusst. Aufgrund der Nachteile von IC-Säulen mit aromatischem Trägermaterial werden Säulen auf Basis von Polymethacrylaten und -vinylalkoholen kommerziell angeboten und weiterentwickelt.^[14]

Bei der Beantwortung komplexer analytischer Fragestellungen mit der Ionenchromatographie, im Speziellen in der Spurenanalytik, sind hochleistungsfähige Säulenmaterialien vonnöten. Besonders wichtige Aspekte bei der Herstellung neuartiger polymerer Materialien sind daher die Qualität der Polymerchargen in Bezug auf Morphologie, Neigung zur Agglomeration und zur Bildung sekundärer Partikel sowie das Verständnis für diejenigen Eigenschaften der hergestellten Materialien, welche die Selektivität des finalen Ionenaustauschers beeinflussen.

Die Herstellung poröser Polymerpartikel für die Flüssigchromatographie erfolgt häufig durch den Einsatz unterschiedlicher radikalischer Polymerisationstechniken. Besonders etabliert ist dabei, sowohl in der kommerziellen Herstellung als auch in der Forschung, die Suspensionspolymerisation. Diese bietet die Möglichkeit, Monomere unterschiedlichster Art und unterschiedlichster Polarität einzusetzen, sodass die Erzeugung von Polymeren mit variierender Hydrophilie möglich ist. Zudem ist bereits seit den 1960er Jahren bekannt, dass durch den Einsatz von Porogenen die für den chromatographischen Einsatz benötigte Porosität generiert und gesteuert werden kann.^[15] Ein nicht zu vernachlässigender Nachteil der Suspensionspolymerisationstechnik ist jedoch die, durch die Verfahrensführung bedingte, starke Polydispersität der Chargen. Für den kommerziellen Einsatz ist die Inhomogenität der Partikelgrößen aufgrund von Diffusionseffekten in gepackten Säulen problematisch, sodass zumeist eine aufwendige Fraktionierung der unterschiedlich großen Partikelgruppen durchgeführt werden muss. Abhilfe schafft hier der Einsatz alternativer Polymerisationstechniken, wie beispielsweise des UGELSTAD-Verfahrens, welche, basierend auf der Reaktionsführung, als Saatverfahren bezeichnet werden.^{[16][17][18]} Bedingt durch den mehrstufigen Verfahrensablauf, der in der Regel einen oder mehrere Quellschritte eines, als Saatlatex (SL) bezeichneten, linearen Polymers beinhaltet, ist die Herstellung hoch-monodisperser, quervernetzter Partikel möglich. Wie bei der Suspensionspolymerisation erfolgt auch hier die Generierung von Porosität durch die Verwendung verschiedener Lösemittel. Für die Herstellung poröser Polymere mit hydrophilen Eigenschaften ist sowohl der Einsatz der Suspensionspolymerisation als auch der Saatechnik seit den 1990er Jahren literaturbekannt (vergl. Tabelle 4). Die Verwendung hydrophiler Polymere im UGELSTAD-Prozess ist aufgrund des starren Reaktionssystems mitunter problembehaftet, sodass die Nutzung neuer Monomere mit erheblichem Forschungsaufwand verbunden sein kann. Aufgrund der Vorteile des Verfahrens war die Herstellung hydrophiler Polymethacrylate mit dem UGELSTAD-Prozess trotz dieser Einschränkung bereits Gegenstand der Forschung im Arbeitskreis SEUBERT. So stellte SCHÜTZE in ihrer Forschungsarbeit erfolgreich unterschiedliche Polymethacrylate für den Einsatz in der Ionenchromatographie her.^[13]

Die Charakterisierung von Polymerpartikeln für den chromatographischen Einsatz erfolgt häufig durch die Bestimmung der Partikelmorphologie, der Porositätseigenschaften und der Retentionseigenschaften. Anwendung finden hier mikroskopische Methoden wie die Rasterelektronenmikroskopie, die Gasadsorption an Oberflächen und chromatographische Methoden

wie beispielsweise *reversed-phase*-HPLC mit verschiedenen Ansätzen zur Datenauswertung sowie Ionen- und Größenausschlusschromatographie.^[19]

Im Hinblick auf die eingangs beschriebenen Anforderungen an IC-Säulen zur Analyse von Oxohalogeniden, den aktuellen Stand der Technik im Bereich der Säulenherstellung und die Möglichkeiten zur Charakterisierung der Polymerpartikeleigenschaften, wurden für die vorliegende Arbeit zwei zu bearbeitende Themenblöcke abgeleitet.

Als erste Zielstellung wird die Synthese einer Polymerbibliothek bestehend aus unterschiedlich hydrophilen Polymerpartikel formuliert. Die Polymerisationsmethode der Wahl ist hierbei der UGELSTAD-Prozess, da im Arbeitskreis SEUBERT bereits eine über Jahre hinweg etablierte Reaktionsführung existiert. Zudem wurde der Einsatz hydrophiler Monomere anhand verschiedener Methacrylate durch SCHÜTZE eingehend untersucht, sodass dadurch eine Vorarbeit als Anknüpfungspunkt besteht. Für die Erstellung der Polymerbibliothek ist die Auswahl geeigneter Monomere, die anschließende Polymerisation und eine erste Charakterisierung vonnöten. Zudem muss eine geeignete Funktionalisierungsmethode ausgewählt und etabliert werden, um die hergestellten polymeren Partikel ionenchromatographisch einsetzen zu können. Im ersten Schritt sollen Polymere erzeugt werden, bei denen unerwünschte adsorptive und hydrophobe Wechselwirkungen im Vergleich zu einem Referenzpolymer, welches auf Divinyl- und Ethylvinylbenzol basiert, reduziert sind. Beim Vorliegen entsprechend geeigneter Strukturelemente im Polymer können Modifikationsreaktionen im Anschluss an die Polymerisation für eine weitere Steigerung der Hydrophilie angewendet werden. Spezielle Kenndaten wie Partikelgröße, Polydispersität und Porosität, welche für den Einsatz als Packungsmaterial von großer Bedeutung sind, sollen möglichst denen des etablierten Referenzpolymers entsprechen. Die Ermittlung dieser Kenndaten kann mittels Mikroskopie und Größenausschlusschromatographie erfolgen. Sind anhand dieser ersten Untersuchungen chromatographietaugliche Chargen definierbar, so soll im zweiten Schritt eine mögliche Reduktion hydrophober Wechselwirkungen durch chromatographische Untersuchungen mit Betrachtung der Selektivitätseigenschaften in HPLC und IC ermittelt werden. Als Bezugspunkte dienen hierbei die Selektivitätskoeffizienten von Analyten, die auf eine Veränderung der Polymergrundgerüste reagieren und die damit als qualitatives sowie quantitatives Maß für eine Änderung der Hydrophilie herangezogen werden können. Um das Verständnis für die Bromatselektivität hydrophiler Austauschermaterialien zu vertiefen, sollen die ermittelten Selektivitätskoeffizienten mit polymerspezifischen Kenndaten korreliert und Zusammenhänge zwischen Hydrophilie und Selektivität abgeleitet werden. Die beschriebenen

Untersuchungstechniken sind je nach Fragestellung entweder auf die Polymer- oder die funktionalisierten Austauscherchargen anzuwenden.

Im Falle der erfolgreichen Generierung einer möglichst umfangreichen Polymerbibliothek soll im Rahmen der zweiten Zielstellung die vertiefte Untersuchung ausgewählter Chargen im Hinblick auf Zusammenhänge zwischen Eigenschaften nicht funktionalisierter Polymere und den zugehörigen Austauscherchargen erfolgen. Hierbei soll auf literaturbekannte Methoden zur Charakterisierung der Polarität von Säulenmaterialien, wie sie beispielsweise von SCHOENMAKERS^{[20][21]}, TUNCEL^[22] und BUSZEWSKI^[23] beschrieben wurden, zurückgegriffen werden. Der spezielle Fokus liegt erneut auf der Betrachtung der Bromatselektivität, sowohl beim Vergleich von Austauschern mit derselben funktionellen Gruppe als auch bei der Betrachtung von Chargen mit unterschiedlicher Funktionalisierung. Die Untersuchung der nicht funktionalisierten Polymerchargen mit anschließender Untersuchung der zugehörigen Austauscher soll eine Vorhersage zur Selektivität in der Ionenchromatographie ermöglichen. Lassen sich hierbei Zusammenhänge herausstellen, so wäre es im Rahmen der Erforschung neuer polymerer Säulenmaterialien möglich, geeignete Polymere auszuwählen, ohne jedes Polymer einer Funktionalisierung unterziehen zu müssen. Diese Vorhersage soll durch eine Kombination unterschiedlicher Kenndaten zur Hydrophilie erfolgen. Um das Verständnis für den Einfluss der Hydrophilie auf die Selektivität in der IC zu erweitern und mögliche Gründe für die Veränderung von Retentionseigenschaften zu eruieren, soll zuletzt die Untersuchung ausgewählter Austauscherchargen mit unterschiedlicher Bromatselektivität erfolgen.

Die im Rahmen dieser Arbeit formulierten Ziele umfassen, wie oben dargestellt, somit alle Aspekte der Herstellung von Anionenaustauschern auf Basis poröser Polymere. Es erfolgt die Auswahl geeigneter Monomere, die Polymerisation ebendieser und die finale Umsetzung der erhaltenen Partikel zu Ionenaustauschern mit geladenen funktionellen Gruppen. Zudem erfolgt für die Feststellung der Chromatographietauglichkeit, für die Erweiterung des Verständnisses von Selektivitätseigenschaften in der Ionenaustauschchromatographie und für die Generierung von Erkenntnissen bezüglich der Einschränkungen sowie Möglichkeiten des UGELSTAD-Prozesses eine vollständige Charakterisierung der hergestellten Polymerchargen.

2 Grundlagen

2.1 Allgemeine Definition der Chromatographie

Der russische Botaniker TSWETT^[24] prägte zu Beginn des 20. Jahrhunderts den Begriff „Chromatographie“ für ein von ihm entdecktes Prinzip zur Auftrennung von Chlorophyllfarbstoffen in Pflanzenextrakten mittels Adsorption an Calciumcarbonat unter Verwendung unterschiedlicher Lösemittel. In den folgenden Jahrzehnten blieb die Technik weitestgehend unbeachtet, bis sie in den 1940er Jahren von MARTIN und SYNGE^[25] aufgegriffen wurde. Diese erhielten im Jahr 1952 den Nobelpreis für Chemie für ihre Arbeiten zur Entwicklung der Verteilungschromatographie. Daraufhin erfolgte die apparative Weiterentwicklung der Technik, die in den 1960er Jahren durch HORVÁTH mit der Bezeichnung Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) einen eigenen Namen bekam.^[1] Weitere Forschungsarbeiten bezüglich der Analyse geladener Analyten (TAYLOR und UREY 1938^[26], SMALL, STEVENS und BAUMAN 1975^[27]) führten zur Entwicklung der modernen Ionenaustauschchromatographie.

Unter dem Begriff Chromatographie werden heute verschiedene physikalisch-chemische Trennverfahren zusammengefasst, die sich durch die zu Grunde liegenden Trennmechanismen oder die eingesetzten mobilen und stationären Phasen unterscheiden und klassifizieren lassen. Mit Hilfe der chromatographischen Methoden werden Stoffgemische durch wiederholte Verteilungsprozesse zwischen einer stationären und einer mobilen Phase in ihre Bestandteile aufgetrennt. Die stationäre Phase kann in fester oder immobilisierter flüssiger Form vorliegen, während die mobile Phase flüssig, gasförmig oder überkritisch sein kann.

Gelangen Analyten in ein Trennsystem, so stellt sich ein dynamisches Verteilungsgleichgewicht zwischen mobiler (Index M) und stationärer Phase (Index S) ein:

$$A_M \rightleftharpoons A_S \quad (2.1-1)$$

Die Elutionsgeschwindigkeit des Analyten A hängt nun von seinem Verteilungskoeffizienten D ab, welcher das Verhältnis der Konzentration des Analyten in der mobilen (c_M) und der stationären Phase (c_S) wiedergibt:

$$D = \frac{c_S}{c_M} \quad (2.1-2)$$

Zwei oder mehrere Analyten lassen sich durch chromatographische Methoden voneinander trennen, wenn sich ihre Verteilungskoeffizienten hinreichend voneinander unterscheiden.

Für die Klassifizierung der Vielzahl an bisher entwickelten chromatographischen Methoden hat sich die Unterscheidung anhand der im jeweiligen Verfahren eingesetzten mobilen Phase etabliert. So wird im Allgemeinen zwischen den drei Hauptgebieten Flüssigchromatographie (engl. *liquid chromatography*, LC), Gaschromatographie (engl. *gas chromatography*, GC) und überkritische Fluidchromatographie (engl. *supercritical fluid chromatography*, SFC) unterschieden. Eine detailliertere Unterscheidung kann durch den Einbezug der jeweils verwendeten stationären Phase erfolgen.

Eine weitere Einteilungsmöglichkeit ist die Unterscheidung nach der Ausführungsform der stationären Phase. Diese kann entweder in einem chromatographischen Säulenkörper als gepackte Säule, monolithische Säule oder Kapillarsäule vorliegen (Säulenchromatographie) oder planar auf einem Trägermaterial aufgebracht sein (Dünnschichtchromatographie). Für die moderne Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, zu der die Verteilungs- und die Ionenaustauschchromatographie zählen, werden gepackte und monolithische Festphasen eingesetzt.

Auch anhand der vorherrschenden Trennmechanismen erfolgt einer Klassifizierung der chromatographischen Techniken. Die Auftrennung der Analyten kann durch Adsorption, Verteilung, ionische Wechselwirkungen, Ausschluss oder Affinität erfolgen.

Herrscht der Adsorptionsmechanismus vor, so werden Analyten anhand unterschiedlicher Adsorptionsaffinität zur Oberfläche der stationären Phase getrennt. Die Wechselwirkungen beruhen auf VAN DER WAALS- sowie Dipol-Dipol-Kräften und Wasserstoffbrückenbindungen. Bei der Verteilungschromatographie ist eine unterschiedlich gute Löslichkeit der Analyten in der mobilen und einer immobilisierten flüssigen stationären Phase gegeben. Analyten, deren Löslichkeit in der mobilen Phase hoch ist, werden somit schneller eluiert als andere Analyten. Die chromatographische Trennung geladener Analyten durch ionische Wechselwirkungen wird mit stationären Phasen, die geladene funktionelle Gruppen an der Oberfläche tragen, in Verbindung mit entsprechenden mobilen Phasen erreicht. Unterschieden wird in Ionenaustausch-, Ionenausschluss- und Ionenpaarchromatographie.

Für die Ausschlusschromatographie werden poröse stationäre Phasen eingesetzt, von deren Poren die Analyten aufgrund ihrer Größe ausgeschlossen werden. Die zu analysierenden Substanzen weisen unterschiedliche hydrodynamische Radien auf und werden dadurch nach ihrer Größe aufgetrennt.

Die Affinitätschromatographie führt zur Trennung von Analyten aufgrund hochselektiver Ligand-Rezeptor-Wechselwirkungen. Analyten und stationäre Phasen müssen daher speziell aufeinander abgestimmt werden.

2.2 Kenngrößen der Chromatographie

Chromatographische Säulen und Chromatogramme, die als Ergebnis einer chromatographischen Analyse durch Auftragung des Detektorsignals gegen die Analysezeit erhalten werden, lassen sich durch unterschiedliche Parameter charakterisieren. Die im folgenden Abschnitt erläuterten Kenngrößen sind der IUPAC-Empfehlung zur Nomenklatur in der Chromatographie entnommen.^[28] Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mit gepackten Säulen gearbeitet wurde, bezieht sich dieser Abschnitt auf die entsprechenden Parameter.

Unter einer Säule wird in der Chromatographie ein zylindrischer Körper variabler Länge verstanden, in welchem sich die stationäre Phase befindet. Eine mit porösen Partikeln gepackte Säule lässt sich durch ihre totale Porosität ε_t beschreiben, die sich aus der Zwischenkornporosität ε_0 und der Porosität ε_p , die durch die Poren selbst erzeugt wird, zusammensetzt:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_0 + \varepsilon_p = \frac{V_0}{V_C} \quad (2.2-1)$$

Nach (2.2-1) kann die totale Porosität der Säule aus dem Quotienten des Zwischenkornvolumens V_0 und des Säulenvolumens V_C berechnet werden. In der Flüssigchromatographie wird V_0 im angenommenen Idealfall mit dem Durchflussvolumen V_M der mobilen Phase gleichgesetzt. Die Porosität einer Säule und der eingesetzten Partikel beeinflussen die chromatographische Trennung maßgeblich. Detaillierte Betrachtungen finden sich in Abschnitt 2.8.1.

Eine chromatographische Trennung lässt sich anhand eines Chromatogramms qualitativ und quantitativ auswerten. Abbildung 1 zeigt ein Beispielchromatogramm anhand dessen die Kenngrößen zur qualitativen Auswertung, die Retentionsparameter, erläutert werden.

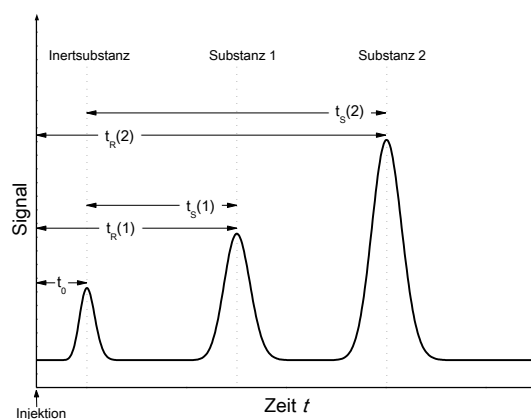


Abbildung 1: Idealisierte Darstellung eines Chromatogramms mit Kenngrößen zur qualitativen Auswertung.

Die Verweilzeit einer Substanz im chromatographischen System, also die Zeit, die diese zum Zurücklegen der Strecke vom Injektionsventil über die Trennsäule bis hin zum Detektor benötigt, wird als Bruttoretentionszeit t_R bezeichnet. Sie setzt sich additiv aus der Totzeit t_0 und der Nettoretentionszeit t_S zusammen:

$$t_R = t_0 + t_S \quad (2.2-2)$$

Die Totzeit gibt die Zeitspanne wieder, in der eine Substanz, die keinerlei Wechselwirkungen mit der stationären Phase eingeht, die Strecke vom Injektor bis zum Detektor zurücklegt. Sie ist identisch mit der Durchflusszeit der mobilen Phase und ergibt sich aus dem Quotienten von Säulenlänge L und Fließgeschwindigkeit u :

$$t_0 = \frac{L}{u} \quad (2.2-3)$$

In der RP-HPLC wird häufig Uracil als sogenannter Totzeitmarker eingesetzt, während in der Ionenchromatographie die Änderung der Leitfähigkeit durch die Matrix der Probe, in der Regel das Wasser-Signal, verwendet wird.

Um den Einfluss des chromatographischen Systems auf die qualitative Auswertung zu minimieren, wird von t_R , t_S und t_0 häufig die sogenannte Systemtotzeit t_{sys} abgezogen. Die Systemtotzeit spiegelt das Volumen des Systems wider und lässt sich über die Zeit, die eine Substanz vom Injektor bis zum Detektor ohne Säule benötigt, ermitteln. Es wird die systemtotzeitbereinigte Nettoretentionszeit erhalten.

Retentionszeiten sind jedoch auch nach der Bereinigung durch die Systemtotzeit von den Bedingungen des chromatographischen Systems, wie der Säulenlänge und der Fließgeschwindigkeit, abhängig. Für den Vergleich von Daten, die mit unterschiedlichen Systemen bestimmt wurden, wird daher die dimensionslose Größe des Kapazitätsfaktors k' verwendet. Dieser Faktor ist ein Maß für die Wanderungsgeschwindigkeit einer Substanz im chromatographischen System und gibt somit an, wieviel länger sich ein Analyt in der stationären als in der mobilen Phase befindet. k' ist definiert als das Produkt des Verteilungskoeffizienten D und des Volumenverhältnisses von mobiler und stationärer Phase:

$$k' = D \cdot \frac{V_S}{V_M} = \frac{t_S}{t_0} \quad (2.2-4)$$

Als Maß für die Trennbarkeit zweier Analyten wird der Selektivitätskoeffizient α verwendet, der die relative Retention der Substanzen zueinander angibt. Da nur die Nettoretentionszeiten der Substanzen betrachtet werden, errechnet sich α über den Quotienten beider Zeiten:

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} \quad (2.2-5)$$

Per Definition ist $k'_2 > k'_1$, wodurch α immer Werte ≥ 1 annimmt. Bei einem Wert von 1 findet keine Trennung statt, die Substanzen coeluieren. Je größer α ist, desto besser ist die Auftrennung der Substanzen. In der Praxis wird ein Wert von 1,5 angestrebt, da dann meist eine ausreichend gute Trennung bei annehmbarer Analysendauer gegeben ist.

Die bisher betrachteten Retentionsparameter beziehen sich nur auf die Retentionszeiten und damit auf die relative Lage der Signalmaxima zueinander. Um die Güte einer chromatographischen Trennung einzubeziehen, muss die Signalform berücksichtigt werden. Abbildung 2 stellt ein ideales GAUß-förmiges Signal dar, welches in der Praxis als Peak bezeichnet wird.

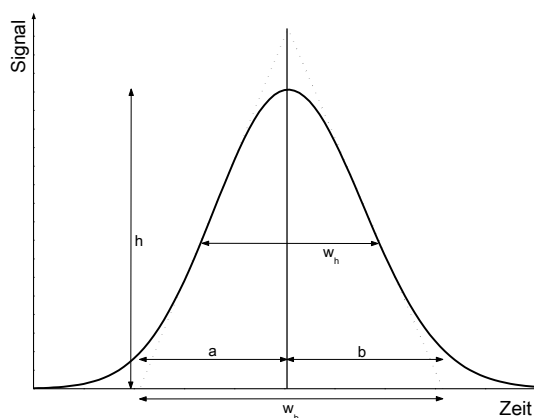


Abbildung 2: Darstellung eines idealen GAUß-förmigen Peaks.

Die Auflösung R bezieht wie der Selektivitätskoeffizient die relative Lage der Peaks zueinander mit ein, jedoch zusätzlich auch ihre Halbwerts- bzw. Basisbreiten w_h und w_b . R lässt sich anhand folgender Formel berechnen:

$$R = 2 \cdot \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{b1} + w_{b2}} \approx 1,198 \cdot \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{h1} + w_{h2}} \quad (2.2-6)$$

Für qualitative Analytik ist ein Wert von $R = 1$ ausreichend, für quantitative Analysen sind Werte zwischen 1,2 und 1,5 erstrebenswert, da so eine gute Trennung der Peaks bei annehmbaren Analysenzeiten gegeben ist.

Die in der Realität häufig auftretende Abweichung von idealen, GAUß-förmigen Peaks wird durch den Asymmetriefaktor A beschrieben. Dieser berechnet sich aus dem Verhältnis der beiden in Abbildung 2 dargestellten Strecken a und b zwischen der Mittelsenkrechten und dem an- sowie absteigendem Kurvenast bei 10% der Peakhöhe:

$$A = \frac{b}{a} \quad (2.2-7)$$

Im Fall von $a > b$ wird von *fronting* gesprochen, im umgekehrten Fall von *tailing* eines Peaks.

Um die Effizienz einer chromatographischen Trennung beschreiben zu können, wurden unterschiedliche Theorien entwickelt. Das klassische Konzept der Trennstufen – auch als Bodentheorie bezeichnet – wurde von MARTIN und SYNGE^[25] entwickelt und beschreibt die chromatographische Trennung durch die von ihnen eingeführten Parameter Bodenzahl N und Bodenhöhe H . Die Effizienz einer Trennung ist jedoch stark von den erhaltenen Peakformen abhängig, die sich durch die Trennstufentheorie nicht erklären lassen. Da sich die Signalform entscheidend durch die eingesetzte Fließgeschwindigkeit beeinflussen lässt, erfolgte die Weiterentwicklung der klassischen Theorie. VAN DEEMTER, ZUIDERWEG und KLINKENBERG^[29] formulierten den mathematischen Zusammenhang zwischen Bodenhöhe H und Fließgeschwindigkeit u als kinetische chromatographische Theorie, die heute hauptsächlich unter dem Ausdruck VAN DEEMTER-Theorie bekannt ist.

Trennstufentheorie

Die von MARTIN und SYNGE für die Verteilungschromatographie eingeführten Begriffe Bodenzahl und -höhe entlehnen sich der fraktionierten Destillation^[30], bei der sich auf jedem Glockenboden der Kolonne ein Gleichgewicht der Analyten zwischen Gasphase und Flüssigkeit einstellt. Übertragen auf die Flüssigchromatographie bedeutet dies, dass die verwendete Säule theoretisch in eine Anzahl diskreter Abschnitte (Böden) unterteilt wird, auf denen sich das Verteilungsgleichgewicht der Analyten zwischen mobiler und stationärer Phase einstellt. Die Trennung erfolgt dann durch den schrittweisen Übergang der Substanzen, hervorgerufen durch die Bewegungsrichtung der mobilen Phase, von einem Boden zum Darauffolgenden.

Die Bodenhöhe H und die Bodenzahl N sind über die Säulenlänge L miteinander verknüpft:

$$N = \frac{L}{H} \quad (2.2-8)$$

Aus experimentell ermittelten chromatographischen Daten lassen sich die Kenngrößen N und H für ein ideales GAUß-förmiges Signal nach den folgenden Gleichungen berechnen:

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2 \text{ und } H = \frac{\sigma^2}{L} \quad (2.2-9)$$

Die Standardabweichung σ eines symmetrischen Peaks kann aus der Peakbreite bei halber Höhe w_h berechnet werden:

$$w_h = 2 \cdot \sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \ln 2} \rightarrow \sigma = \frac{w_h}{2,354} \quad (2.2-10)$$

Wird nun σ aus Gleichung (2.2-9) durch die Peakbreite substituiert, kann N berechnet werden:

$$N = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{w_b} \right)^2 = 5,54 \cdot \left(\frac{t_R}{w_h} \right)^2 \quad (2.2-11)$$

Chromatographische Signale sind in der Realität selten perfekt symmetrisch, weshalb Gleichung (2.2-11) nicht universell einsetzbar ist. Soll die Asymmetrie eines Peaks bei der Berechnung der Effizienz einbezogen werden, so wird der Asymmetriefaktor A verwendet:

$$N = 2\pi \cdot \left(\frac{h \cdot t_R}{A} \right)^2 \quad (2.2-12)$$

Zur Berechnung der Bodenhöhe H wird die Standardabweichung σ durch folgenden Term substituiert:

$$\sigma = \frac{L \cdot w_b}{4 \cdot t_R} \quad (2.2-13)$$

Eingesetzt in Gleichung (2.2-9) ergibt sich somit für H :

$$H = \frac{L \cdot w_b^2}{16 \cdot t_R^2} \quad (2.2-14)$$

Zum Vergleich der Effizienzen zweier Säulen müssen die experimentellen Daten mit demselben Analyten ermittelt werden. Um Analysen mit unterschiedlichen stationären Phasen besser vergleichen zu können, kann durch Normierung auf die Partikelgröße d_p die dimensionslose reduzierte Bodenhöhe h angegeben werden:

$$h = \frac{H}{d_p} \quad (2.2-15)$$

Die in dieser Arbeit angegebenen Bodenzahlen werden von der Software *ChemStation* bzw. *MagIC Net* berechnet und sind daher nicht um die Systemtotzeit korrigiert.

Kinetische Theorie

Während ein Analytmolekül durch eine chromatographische Säule wandert, unterliegt es unzähligen Phasenübergängen zwischen mobiler und stationärer Phase. Die Wanderungsgeschwindigkeit hängt nun davon ab, ob dem Molekül ausreichend Energie zur Verfügung steht, um den jeweiligen Übergang zu durchlaufen. Da es dem Zufall unterliegt, ob die benötigte

Energie zum richtigen Zeitpunkt vorhanden ist, halten sich Moleküle derselben Substanz unterschiedlich lange in mobiler und stationärer Phase auf, die Wanderungsgeschwindigkeit verteilt sich um einen Mittelwert und der bereits vorgestellte GAUß-förmige Peak entsteht. Die Breite eines Peaks hängt somit auch direkt von der Aufenthaltszeit einer Substanz in der Säule ab, die wiederum durch die Fließgeschwindigkeit u variierbar ist. Diese Geschwindigkeit, mit der die mobile Phase durch das chromatographische System bewegt wird, hat also einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz.

VAN DEEMTER, ZUIDERWEG und KLINKENBERG^[29] verknüpften die Bodenhöhe H mathematisch mit der Fließgeschwindigkeit u in der VAN DEEMTER-Gleichung, welche drei Variablen enthält, die die Einflüsse auf die Verbreiterung eines Peaks beschreiben:

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (2.2-16)$$

Der A -Term der VAN DEEMTER-Theorie beschreibt den Einfluss der *Eddy*-Diffusion (Wirbel- bzw. Streudiffusion) auf die Trennung. Diese Art der Diffusion beruht auf dem Mehrwegeffekt. Einzelne Analytmoleküle können auf ihrem Weg durch eine gepackte Säule unterschiedliche Wegstrecken zurücklegen, in dem sie die Packungspartikel in verschiedenen Richtungen umlaufen. Der Einfluss der *Eddy*-Diffusion wird geringer, wenn möglichst kleine Partikel von einheitlicher Größe und Form möglichst homogen gepackt sind. Der A -Term ist nach VAN DEEMTER unabhängig von der Fließgeschwindigkeit und setzt sich zusammen aus der Partikelgröße d_p und der Unregelmäßigkeit der Packung λ :

$$A = 2\lambda \cdot d_p \quad (2.2-17)$$

In Forschungsarbeiten von GIDDINGS^[31] und KNOX^[32] konnten die Autoren zeigen, dass auch die *Eddy*-Diffusion von der Fließgeschwindigkeit beeinflusst wird. Die Abhängigkeit von u wird durch Inhomogenitäten der Fließgeschwindigkeit, welche durch die unterschiedlichen Wegstrecken entstehen, hervorgerufen. Die Beschreibung dieses Einflusses ist jedoch deutlich komplexer als die VAN DEEMTER-Theorie, weshalb sich diese in ihrer Einfachheit zur Beschreibung und zur Optimierung von Trenneffizienzen durchgesetzt hat.

Die Longitudinaldiffusion B beschreibt die Verbreiterung eines Signals durch Wanderung der Analytmoleküle mit und entgegen der Fließrichtung. Die Moleküle diffundieren dabei abhängig von ihrem Diffusionskoeffizienten D_M und dem Labyrinthfaktor der Porenkanäle γ von Zonen mit erhöhter Substanzkonzentration hin zu Zonen mit geringerer Konzentration, wodurch die Gesamtzone, die Analytmoleküle enthält, vergrößert wird.

$$B = 2\gamma \cdot D_M \quad (2.2-18)$$

Da die Longitudinaldiffusion an Einfluss gewinnt, wenn Substanzen länger in der Säule verweilen, ist der B -Term umgekehrt proportional von der Fließgeschwindigkeit abhängig. Diffusionskoeffizienten von Analyten in Flüssigkeiten sind in der Regel sehr klein, weshalb der B -Term in der Flüssigchromatographie eine untergeordnete Rolle spielt.

Der dritte Term C der VAN DEEMTER-Gleichung berücksichtigt den Beitrag von Massentransfereffekten zur Bandenverbreiterung. Dieser setzt sich additiv aus den Massentransfereffizienten in der stationären und in der mobilen Phase, C_S und C_M , zusammen. Der Einfluss hängt von der Partikelgröße der stationären Phase d_P , dem Diffusionskoeffizienten D_S und der Retentionszeit des verwendeten Analyten ab:

$$C = \frac{16 \cdot k'}{\pi(1 + k')} \cdot \frac{d_P^2}{D_S} \quad (2.2-19)$$

Die in der Definition der Chromatographie beschriebenen Gleichgewichtseinstellungen zwischen mobiler und stationärer Phase erfolgen tatsächlich so langsam, dass in der Realität nicht von einem Gleichgewichtszustand gesprochen werden kann. Analytmoleküle, welche sich am Anfang der Analytzone befinden, treffen somit zwar auf freie stationäre Phase, werden jedoch von der mobilen Phase weitertransportiert, bevor sich das Gleichgewicht einstellen kann. Am Ende der Analytzone verweilen Analytmoleküle dagegen zulange in der stationären Phase, bevor sie von der mobilen Phase weitertransportiert werden. Die Bandenverbreiterung durch Massentransfereffekte verhält sich direkt proportional zur Fließgeschwindigkeit. Bei höheren Geschwindigkeiten bleibt weniger Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtes und der Einfluss des C -Terms auf die Effizienz einer Trennung erhöht sich.

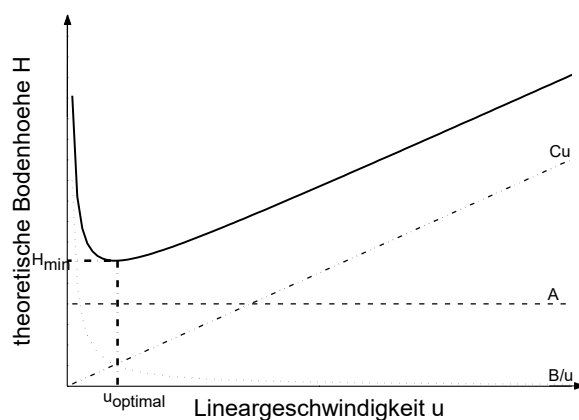


Abbildung 3: Schematische Darstellung der VAN DEEMTER-Kurve.

In Abbildung 3 ist die VAN DEEMTER-Kurve, die sich aus Gleichung (2.2-16) ergibt, mit den Beiträgen durch die Terme A , B und C qualitativ dargestellt. Die Kurve weist ein Minimum für H auf, welches die niedrigste Bodenhöhe darstellt, die mit einem gegebenen System erreicht werden kann. Für jedes chromatographische System existiert somit eine optimale Fließgeschwindigkeit u , bei der die größte Effizienz erreicht werden kann. Experimentell wird die minimale Bodenhöhe einer Säule durch Messreihen unter Variation der Fließgeschwindigkeit bestimmt.

Durch Betrachtung der VAN DEEMTER-Gleichung kann die Effizienz chromatographischer Trennungen gesteigert werden. So zeigt die Theorie, dass neben der Auswahl der optimalen Fließgeschwindigkeit die Anpassung weiterer Faktoren (Partikeldurchmesser, Partikelgrößenverteilung und Packungshomogenität) zu einer Verringerung der Bodenhöhe H führen kann.

2.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die von HORVÁTH^[1] in den 1960er Jahren eingeführte Bezeichnung ist ein Überbegriff für flüssigchromatographische Methoden, die den Einsatz spezieller Gerätetechnik erfordern und nicht mehr in einfachen Glasapparaturen durchgeführt werden können. Seit der Einführung der Chromatographie als analytische Methode wurde die Verbesserung der Effizienz stetig vorangetrieben, sodass immer kleinere Partikel als stationäre Phasen eingesetzt wurden. Dies führte dazu, dass die mobile Phase unter hohem Druck durch das Packungsbett gefördert werden musste, wofür die Entwicklung geeigneter apparativer Aufbauten vonnöten war. Inzwischen ist die HPLC eine der am häufigsten angewandten analytischen Methoden überhaupt.^[33]

Wie bereits beschrieben, können chromatographische Methoden anhand des zugrundeliegenden Trennmechanismus unterteilt werden. Im Bereich der HPLC wird heute daher im Allgemeinen in vier Techniken unterschieden:

- Adsorptionschromatographie (engl. *normal phase* NP)
- Verteilungschromatographie (NP und Umkehrphase, engl. *reversed phase* RP)
- Ionenchromatographie (IC)
- Ausschluss- oder Gelpermeationschromatographie (SEC, engl. *size exclusion*)

Der apparative Aufbau ist für alle vier HPLC-Techniken im Wesentlichen identisch und unterscheidet sich, wenn überhaupt, nur in wenigen Komponenten voneinander. Abbildung 4 zeigt beispielhaft den schematischen Aufbau einer HPLC-Anlage.

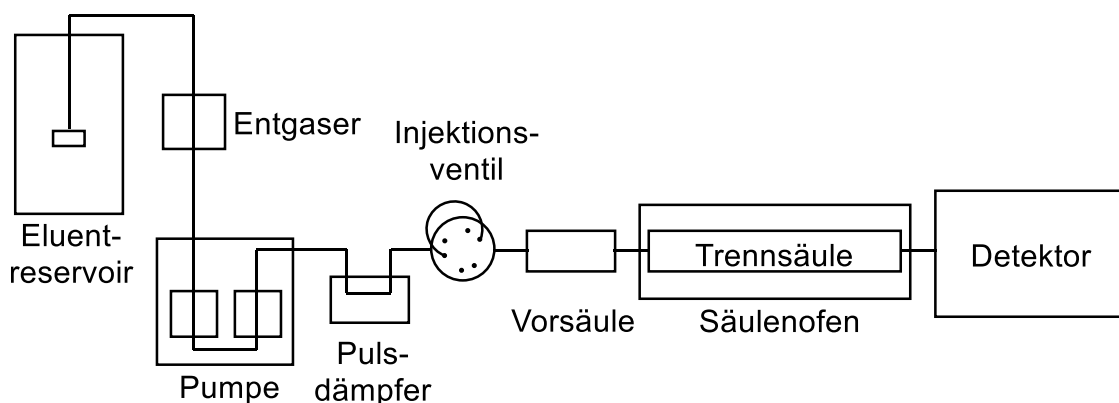


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Aufbaus einer chromatographischen Anlage.

Der Eluent wird mittels einer Hochdruckpumpe von einem Reservoir ausgehend durch das Injektionsventil über die Trennsäule bis hin zum Detektor befördert. Um die Entstehung von Luftbläschen durch im Eluenten gelöstes Gas zu vermeiden, ist der Pumpe in der Regel ein Vakuum-Entgaser vorgeschaltet. Da häufig mit Hubkolbenpumpen gearbeitet wird, ist ein, der Pumpe nachgeschalteter, Pulsdämpfer nötig, um Flussspitzen zu unterbinden. Um Gradientenmessungen zu ermöglichen, können Niederdruckgradienten mit einem Mischventil vor der Pumpe oder Hochdruckgradienten mit einem Mischventil nach der Pumpe erzeugt werden. Die Aufgabe der zu analysierenden Probe erfolgt mit Hilfe des Injektionsventils, welches häufig als Sechswegventil aufgebaut ist. Dieses Ventil enthält eine Probenschleife, welche das zu injizierende Probenvolumen definiert. Je nach Bauart der chromatographischen Anlage ist zur Automatisierung der Analysen zudem ein *Autosampler* vorgeschaltet. Die Trennsäule ist in der Regel von einem Säulenofen umgeben, durch welchen eine konstante Temperierung während der Messung garantiert ist. Zum Schutz der Säule kann dieser eine Vorsäule vorgeschaltet werden. Im Anschluss an die Trennsäule erfolgt die Detektion mit passenden Detektionsmethoden.^[34] Je nach angewandter HPLC-Technik unterscheiden sich die apparativen Aufbauten hauptsächlich durch die eingesetzten Trennsäulen, die Eluenten und die verwendeten Detektoren.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich thematisch mit der RP-HPLC, IC und SEC, welche zur Charakterisierung der hergestellten Polymere eingesetzt werden. Im Folgenden werden daher diese drei Techniken und die zugrundeliegenden Trennmechanismen beschrieben.

2.3.1 *Reversed Phase-HPLC*

Da sich die Forschung im Bereich der HPLC zunächst mit chromatographischen Trennungen durch die Adsorption von Analyten an polaren stationären Phasen unter Verwendung

unpolarer Lösemittel beschäftigte, wurde diese Technik als Normalphase bezeichnet. Für die umgekehrte Polarität von stationärer und mobiler Phase wurde deshalb später der Begriff Umkehrphase eingeführt. Oftmals wird der Ausdruck RP-HPLC heute als Synonym für die Verteilungschromatographie verwendet, obwohl auch Säulenmaterialien für NP-Verteilungschromatographie bekannt sind. Zudem kann kein allgemein vorherrschender Trennmechanismus festgelegt werden, da die Retention der Analyten sowohl von der Beschaffenheit der stationären Phase als auch vom verwendeten Eluenten abhängig ist. Für die Analytretention können neben Verteilungsprozessen auch unterschiedliche Adsorptionswechselwirkungen verantwortlich sein.^[35]

2.3.1.1 Stationäre und mobile Phase

Stationäre Phasen für die RP-HPLC basieren am häufigsten auf Silicamaterialien, welche synthetisch durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid gewonnen und als Kieselgel bezeichnet werden. Um die Polarität der stationären Phase umzukehren, wird das silanolgruppenhaltige Kieselgel mit unterschiedlich substituierten Alkyldimethylchlorsilanen umgesetzt (vergl. Abbildung 5). Auf diese Weise werden unterschiedlichste Umkehrphasen erhalten, wobei C18- (*n*-Octadecyl-) und C8-Phasen (*n*-Octyl-) am weitesten verbreitet sind. Auch Phenylsubstituierte Phasen können verwendet werden. Bei der Funktionalisierung reagieren aufgrund sterischer Hinderung nicht alle Silanolgruppen ab, sodass ein *end-capping* mit Trimethylchlorsilan nötig ist, um höchst unpolare Phasen zu erhalten.^[36]

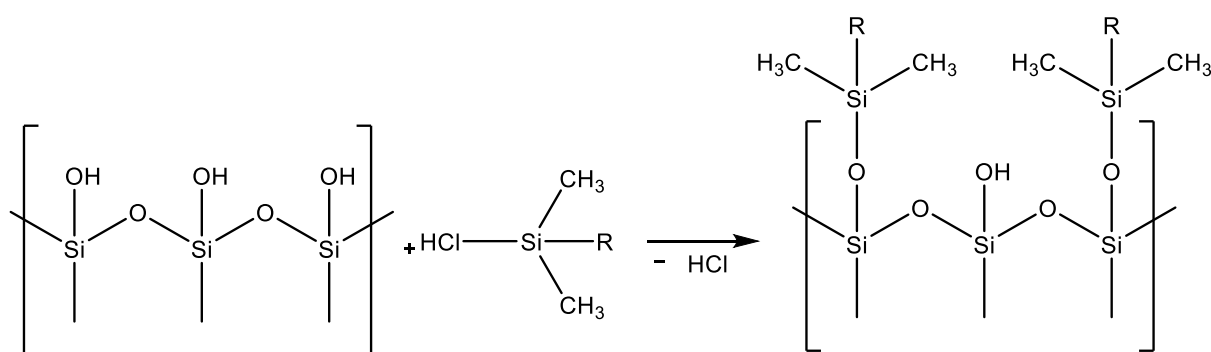


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Funktionalisierung von Kieselgel.

Neben diesen Kieselgelphasen und weiteren anorganischen Phasen wie Aluminiumoxid und Zirkonoxid^[37] werden auch Materialien auf Basis von porösem Graphitkohlenstoff^{[38][39]} und organische Polymere eingesetzt.^{[36][40][41][42]} Im Bereich der RP-HPLC sind dies in der Regel sphärische Copolymere aus Styrol und Divinylbenzol (Poly-S-DVB), die durch ihre unpolaren

Eigenschaften gut als Umkehrphase eingesetzt werden können^{[43][44][45]}, während für die IC und die SEC zusätzlich auch Acrylate und Methacrylate verwendet werden.^[40]

In Abschnitt 2.4 werden die stationären Phasen, die in der RP-HPLC und der IC eingesetzt werden, detaillierter besprochen. Der Fokus liegt auf den polymeren Materialien, da sich die vorliegende Arbeit mit ebendiesen beschäftigt.

Wie durch die Definition der Umkehrphasenchromatographie festgelegt, werden für die RP-HPLC polare Eluenten verwendet, die in der Regel Gemische aus Wasser und einem organischen Lösemittel sind. Am häufigsten werden hier Methanol und Acetonitril eingesetzt, die als Lösemittel ohne UV-Aktivität mit der UV-Absorptionsdetektion kompatibel sind.^[41] Je nach eingesetzter Pumpe und vorliegendem Trennproblem, können RP-HPLC-Analysen isokratisch oder mittels einer Gradientenelution durchgeführt werden. Bei der isokratischen Messung wird während der gesamten Laufzeit nur ein Eluent, bzw. eine definierte Eluentzusammensetzung verwendet. Bei einer Gradientenelution wird die Eluentzusammensetzung während der Laufzeit mittels der in Abschnitt 2.3 erwähnten Mischventile verändert, um die Analysendauer zu verkürzen.

2.3.1.2 Detektoren

Nach der erfolgten RP-Trennung werden die Analyten mit Hilfe unterschiedlicher Detektionstechniken nachgewiesen. Unterschieden wird dabei in Techniken, die analytspezifisch sind sowie in Techniken, die auf unterschiedliche Lösungseigenschaften und damit auf Änderungen der Eluteigenschaften ansprechen. Zur ersten Gruppe gehören beispielsweise Absorptionsdetektoren (häufig als UV/Vis-Detektoren bezeichnet), Fluoreszenzdetektoren, elektrochemische Detektoren (Amperometrie, Konduktometrie, Coulometrie, Voltammetrie) und Massenspektrometer. Zur zweiten Gruppe zählen Brechungsindexdetektoren (RI, engl. *refractive index*) und Verdampfungs-Lichtstreuungsdetektoren (ELS, engl. *evaporative light scattering*).^[34] Zur Charakterisierung der hergestellten stationären Phasen mittels RP-HPLC werden in dieser Arbeit die UV/Vis- und die RI-Detektion eingesetzt.

UV/Vis-Absorptionsdetektoren^[34]

UV/Vis-Detektoren messen die Lichtabsorption durch die mobile Phase im Spektralbereich von 200-780 nm. Voraussetzung für diese Detektionsmethode ist, dass der reine Eluent nicht UV/Vis-aktiv ist und die zu detektierenden Analyten eine lichtabsorbierende funktionelle Gruppe oder Bindung im Molekül enthalten. Es wird dann die Lichtabschwächung gemessen,

welche durch die, in der mobilen Phase gelösten, Analyten hervorgerufen wird. Die Detektion der Intensität des ausfallenden Lichtstrahls erfolgt durch einen Photoelektronenvervielfacher.

Die Abschwächung eines in eine Küvette einfallenden Lichtstrahles einer definierten Wellenlänge λ verhält sich nach dem LAMBERT-BEER'schen-Gesetz proportional zur Konzentration c , der Schichtdicke d und dem molaren Extinktionskoeffizienten ε (Gleichung (2.3-1)). Diese Gesetzmäßigkeit gilt nur für verdünnte Lösungen.

$$E = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (2.3-1)$$

In einem UV/Vis-Detektor erfolgt die Messung der Lichtabschwächung aufgrund der kontinuierlichen Betriebsweise von HPLC-Messungen in einer Durchflussküvette. Zur Vermeidung von Bandenverbreiterungseffekten und um den geringen Volumina der zu detektierenden Analytbanden gerecht zu werden, werden die eingesetzten Durchflussküvetten mit langen Lichtwegen (bis 10 nm) bei gleichzeitig geringem Volumen (bis 10 μL) konstruiert (vergl. Abbildung 6).

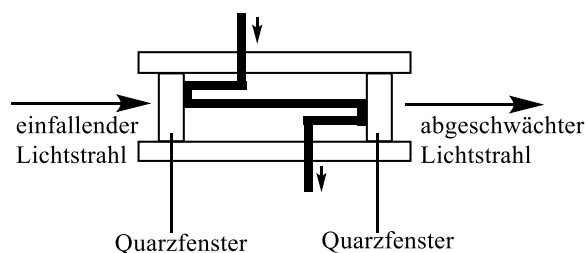


Abbildung 6: Schematische Darstellung einer Durchflussküvette für die Absorptionsdetektion.

Es existieren drei unterschiedliche Bauformen der UV/Vis-Detektoren.^[46] Die einfachste Form ist der Festwellenlängendetektor, bei dem in der Regel die intensive Emissionslinie einer Niederdruck-Quecksilberlampe bei 254 nm genutzt wird, welche durch einen optischen Filter von den anderen Linien getrennt wird. Diese Bauart ist einfach und preisgünstig, jedoch durch die festgelegte Wellenlänge von 254 nm auf entsprechend absorbierende Analyten beschränkt. Aufgrund dieses Nachteils werden in der Praxis Detektoren mit variabler Wellenlängeneinstellung (VWD, engl. *variable wavelength detector*) bevorzugt. Diese Bauart enthält heutzutage in der Regel eine Deuteriumlampe (190-370 nm) und eine Wolframhalogenlampe (370-800 nm), durch welche ein kontinuierliches Spektrum anstelle einer einzelnen Linie ausgestrahlt wird. Die Durchflussküvette wird einem Monochromator nachgeschaltet, durch welchen die Messwellenlänge ausgewählt wird. Werden schnelle Monochromatoren verbaut, so ist es möglich, quasi-simultan mehrere Wellenlängen gleichzeitig zu messen. Der Einsatz von Diodenarray-Detektoren (DAD), welche die Bauart mit der höchsten

Leistungsfähigkeit ist, ermöglicht die dreidimensionale Abbildung der Intensität in Abhängigkeit von Messwellenlänge und Messzeit. Für jeden Analyten, der als Peak von der Säule eluiert, kann ein Spektrum über den gesamten Spektralbereich aufgenommen werden.^[47] Beim DAD werden dieselben Strahlungsquellen wie bei einem VWD eingesetzt, zusätzlich ist jedoch nach der Durchflussküvette ein Polychromator eingebaut, welcher den austretenden Lichtstrahl auftrennt. Die so erhaltenen einzelnen Wellenlängen werden im Anschluss durch ein Feld mit einer Vielzahl an Dioden (=Diodenarray) registriert.

Die Vorteile der Absorptionsdetektion finden sich in der hohen Empfindlichkeit für bestimmte Analyten, dem großen linearen Bereich und der Möglichkeit, je nach Bauart, Informationen über die Reinheit der Peaks und die Identität der Analyten zu gewinnen, wenn Vergleichsspektren vorhanden sind.^[46] Nachteilig ist, dass die Methode nur für im UV/Vis-Spektralbereich absorbierende Analyten geeignet ist und dass die Eigenabsorption der Eluenten im Bereich unter 200 nm nicht außer Acht gelassen werden kann. In diesem Bereich ist der UV/Vis-Detektor nicht mehr rein analytspezifisch, sondern spricht auch auf Lösungseigenschaften an.

Brechungsindexdetektoren^[34]

Brechungsindexdetektoren messen den Brechungsindex der mobilen Phase mittels eines Durchflussrefraktometers. Das erhaltene Gesamtsignal besteht zum größten Teil aus dem Brechungsindex der reinen mobilen Phase, weshalb Differentialrefraktometer verwendet werden, die das Signal der mobilen Phase subtrahieren.

Die Messung des Brechungsindex beruht auf dem Gesetz von SNELLIUS, nach welchem eine Richtungsänderung eines eintreffenden Lichtstrahles bestimmter Wellenlänge beim Auftreffen auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien beobachtet wird (Gleichung (2.3-2)).

$$\frac{\sin \vartheta_1}{\sin \vartheta_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{v_1}{v_2} \quad (2.3-2)$$

n_1 und n_2 sind hierbei die Brechungsindices der Medien, $\sin \vartheta_1$ und $\sin \vartheta_2$ die Einfallswinkel, v steht für die Geschwindigkeit der Strahlung im Medium.

Differentialbrechungsindexdetektoren sind so konstruiert, dass der reine Eluent auf dem Weg von der Pumpe zur Trennsäule durch eine Hälfte der Messzelle befördert wird, die zur Referenzmessung dient, während die mobile Phase nach dem Austritt aus der Säule durch die

andere Hälfte der Messzelle geleitet wird (vergl. Abbildung 7). Die Messzelle wird dabei durch eine Glasplatte in die Proben- und die Referenzzelle unterteilt.

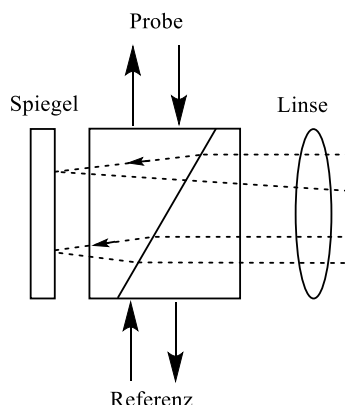


Abbildung 7: Messzelle eines RI-Detektors mit Proben- und Referenzzelle.

Die unterteilende Glasplatte ist so angeordnet, dass sich die Richtung des einfallenden Strahles ändert, wenn sich die Brechungsindizes der Referenz und der mobilen Phase am Säulenausgang unterscheiden. Die Änderung des Brechungsindex wird dann durch eine Photodiode registriert.

Die Vorteile des RI-Detektors liegen in der universellen Einsatzbarkeit, da es extrem unwahrscheinlich ist, dass exakt identische Brechungsindizes von Eluent und in Eluent gelöstem Analyt vorliegen. Zudem sind die Detektoren unabhängig von der Fließgeschwindigkeit. Nachteilig ist, dass die Messung stark von der Temperatur abhängig ist, weshalb eine sehr exakte Thermostatisierung gewährleistet sein muss. Da die Methode auf Lösungseigenschaften anspricht, ist sie zudem nicht für Gradientenelution geeignet, bei der sich der Brechungsindex bei jeder Veränderung der Eluentzusammensetzung ebenfalls ändern würde. Auch sind die erreichbaren Nachweisgrenzen deutlich schlechter als bei der Absorptionsdetektion.

2.3.1.3 Retentionsmechanismus

Die Retention von Analyten in der RP-HPLC hängt von deren Wechselwirkung mit der mobilen Phase auf der einen und der stationären Phase auf der anderen Seite ab. Durch die einfache Betrachtung der unterschiedlichen Affinitäten verschiedener Substanzklassen zu beiden Phasen ergibt sich, dass durch die Verwendung eines polaren Eluenten polare Moleküle verstärkt mit diesem interagieren und daher früh eluiert werden. Im Umkehrschluss bedeutet dies für unpolare Substanzen, dass diese länger mit der unpolaren stationären Phase wechselwirken und daher länger auf der Säule retardiert werden.

Im Allgemeinen lassen sich drei Faktoren nennen, welche die Stärke der Retention von Analyten beeinflussen.^[48] Eine Variation der Eluentzusammensetzung hin zu einem unpolaren und somit stärkeren Eluenten, der einen höheren Anteil des organischen Lösemittels enthält, führt zu einer verstärkten Interaktion zwischen Analyt und mobiler Phase, wodurch sich Retentionszeiten verkürzen. Mathematisch wird die Abhängigkeit des Retentionsfaktors k' mit k'_w als extrapoliertem Retentionsfaktor in reinem Wasser, S als Konstante des Lösemittels und ϕ als Volumenanteil des Lösemittels durch die empirische Gleichung (2.3-3) ausgedrückt:^[49]

$$\log k' = \log k'_w - S\phi \quad (2.3-3)$$

Wird die stationäre Phase dagegen in die polare Richtung variiert, beispielsweise durch die Einführung polarer Substituenten am Kieselgelgrundgerüst, interagieren die Analyten weniger stark mit dem Säulenmaterial und eluieren früher.

Eine Temperaturerhöhung verringert die Stärke der Wechselwirkungen zwischen dem Analyten und der mobilen sowie stationären Phase, was erneut an verkürzten Retentionszeiten erkennbar ist (Gleichung (2.3-4)). A und B sind dabei temperaturunabhängige Konstanten für eine bestimmte Substanz, T die Messtemperatur.^[49]

$$\log k' = A + \frac{B}{T_K} \quad (2.3-4)$$

Um die Retention von Substanzen im RP-Modus auf molekularer Ebene zu verstehen, wurden unterschiedliche Modelle entwickelt. Im Wesentlichen wird in der Forschung dabei in Adsorptions- und Verteilungsprozesse unterschieden (vergl. Abbildung 8).^{[50][51][52][53]}

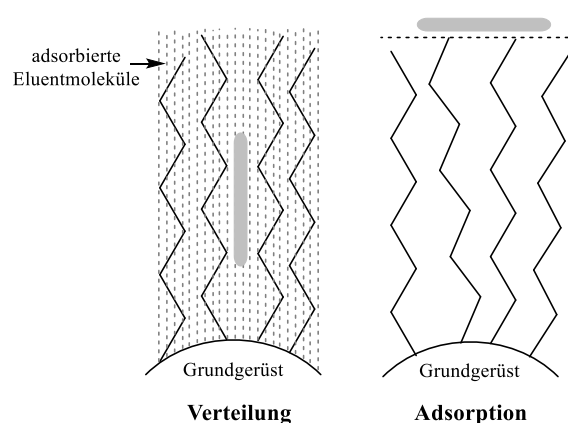


Abbildung 8: Beiträge zur Retention von Analyten in der RP-HPLC an einer C8-Phase. (Nach ^[48])

Die Unterscheidung zwischen Adsorption und Verteilung nach DORSEY und DILL^[54] erfolgt anhand der Position des Analyten während des Retentionsprozesses. Wird ein Molekül durch

Verteilung retardiert, so ist es gänzlich von der flüssigen stationären Phase umgeben, während es sich bei der Retention durch Adsorption lediglich in Kontakt mit der Oberfläche befindet.

Verteilung

Das Konzept der Verteilungschromatographie geht davon aus, dass sich die unpolare stationäre Phase wie eine Flüssigkeit verhält. Im Falle von mit kettenartigen Resten substituierten stationären Phasen verhalten sich lange Ketten wie kovalent gebundene Flüssigkeiten, während bei kurzkettigen Substituenten (bspw. C2- und Phenylrest) die Anreicherung der Oberfläche mit dem unpolaren organischen Lösemittel für die Ausbildung einer adsorbierten Schicht als flüssige stationäre Phase sorgen kann.^[55] Die treibende Kraft beim Verteilungsprozess ist die chemische Affinität der Analyten zur mobilen und zur flüssigen stationären Phase, die Analyten „lösen“ sich in der stationären Phase und werden durch die mobile Phase wieder „herausgelöst“. Generell dominiert die Verteilung bei Kettenlängen ab acht C-Atomen.^[53]

Adsorption

Bei der Adsorption wird davon ausgegangen, dass die Analyten an der Grenzfläche zwischen mobiler und stationärer Phase durch unterschiedliche Wechselwirkungen adsorbiert werden. Treibende Kräfte sind hier π - π -^{[45][56][57]}, elektrostatische^[58] und hydrophobe Wechselwirkungen^{[59][60]} sowie Wasserstoffbrückenbindungen^[61]. Die Wechselwirkung zwischen Analyt und stationärer Phase findet direkt an den Substituenten der stationären Phase statt. Bei aromatischen Phasen wie DVB-Polymeren wird aufgrund der π - π -Wechselwirkungen die Adsorption dominieren^[62], auch bei kurzen Alkylketten steht die Adsorption im Vordergrund.^[53]

Obwohl die RP-HPLC oftmals mit Verteilungschromatographie gleichgesetzt wird, kann weder der Adsorptions- noch der Verteilungsansatz als alleiniger Trennmechanismus festgelegt werden.^{[35][50][51][53][54]} Es ist davon auszugehen, dass Analyten durch eine Kombination beider Ansätze retardiert werden und dass je nach Art der mobilen und stationären Phase dabei der eine oder der andere Mechanismus im Vordergrund steht.^[35] Zudem beeinflussen Anzahl und Konformation der Alkylketten, deren Beweglichkeit von der Kettenlänge abhängig ist^[57], die Retention.^{[35][53]} Je nach Art und Volumenanteil des organischen Lösemittels kann sich die Kettenanordnung stark unterscheiden. Es bilden sich somit verschieden voluminöse flüssige stationäre Phasen aus, wodurch auch sterische Effekte Einfluss auf die Retention nehmen.^[63]

2.3.2 Anionenaustauschchromatographie

Unter dem Überbegriff Ionenchromatographie werden in der Regel drei unterschiedliche HPLC-Techniken zusammengefasst, bei denen die Analytretention durch elektrostatische Wechselwirkungen hervorgerufen wird.^[64] Unterschieden wird in Trenntechniken, die auf

- Ionenaustausch
- Ionenausschluss und
- Ionenpaarbildung

beruhen. Für die Ionenausschluss- und der Ionenaustauschchromatographie werden stationäre Phasen eingesetzt, welche geladene funktionelle Gruppen tragen. In der Ionenpaarchromatographie finden RP-Materialien Anwendung, die Ionenpaarbildung erfolgt durch die Zugabe eines Ionenpaarreagens. Durch den unpolaren und ungeladenen Charakter der stationären Phase wird die Ionenpaarchromatographie häufig auch der RP-HPLC zugeordnet. Die Ionenaustauschchromatographie ist die am häufigsten eingesetzte Technik, weshalb mit dem Begriff Ionenchromatographie (IC) im Allgemeinen diese Methode bezeichnet wird. Gemäß der Definition der Anionenaustauschchromatographie können mit dieser Trenntechnik Anionen an einer stationären Phase, welche positive Ladungen trägt, retardiert und durch unterschiedliche Affinitäten aufgetrennt werden. Für die vorliegende Arbeit ist nur die Anionen-IC von Interesse, weshalb diese im folgenden Abschnitt detaillierter betrachtet wird.

2.3.2.1 Stationäre und mobile Phase

Damit eine stationäre Phase als Anionenaustauscher geeignet ist, muss sie positive Ladungen tragen, die für negativ geladene Analyten zugänglich sind (vergl. Abbildung 9). Sehr verbreitet sind polymere Trägermaterialien auf Basis von Divinylbenzol, welche durch die Einführung unterschiedlicher funktioneller Gruppen (häufig quartäre Amine) eine Ladung erhalten.

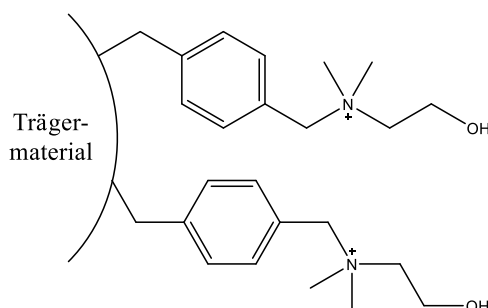


Abbildung 9: Schematische Darstellung einer stationären Phase für die IC.

Neben Austauschern, die auf DVB-Polymeren basieren, existieren auch Austauschermaterialien auf Basis von vernetzten Polyvinylalkoholen, Polyacrylaten und -methacrylaten sowie Silicagelen. Die Einführung der geladenen, funktionellen Gruppen, die sogenannte Funktionalisierung, kann auf unterschiedliche Arten erfolgen. Eingehender besprochen werden die stationären Phasen, die üblicherweise in der IC und RP-HPLC eingesetzt werden, in Abschnitt 2.4, die Methoden zur Synthese der Trägermaterialien in Abschnitt 2.5 und die Methoden zur Funktionalisierung in Abschnitt 2.7.

Für die Ionenaustauschchromatographie werden als Eluenten wässrige Lösungen aus Elektrolyten eingesetzt. Die geladenen Elutionen sind notwendig, damit Analytationen, die durch elektrostatische Wechselwirkung mit den Austauschergruppen der stationären Phasen retardiert werden, für die Elution von den Austauscherplätzen verdrängt werden können (vergl. Abschnitt 2.3.2.3). Weit verbreitet sind Eluenten, die Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat enthalten. Da die Konzentration dieser Salze im Eluenten in der Regel so groß ist, dass eine sehr hohe Eigenleitfähigkeit vorliegt, welche die Empfindlichkeit beim Einsatz der Leitfähigkeitsdetektion verringert, wurden die sogenannten Suppressorsysteme entwickelt.^[27] Bei der Verwendung von Eluenten mit geringer Ionenstärke und geringer Eigenleitfähigkeit kann die Leitfähigkeitsdetektion auch ohne Suppression erfolgen.^[65] Voraussetzung hierfür ist eine geringe Austauschkapazität der eingesetzten stationären Phase.

2.3.2.2 Detektoren

Für die Detektion von Analyten in der IC sind generell dieselben Detektoren einsetzbar wie in der RP-HPLC. Da alle Analyten ein gemeinsames Merkmal haben, nämlich ihren ionischen Charakter, ist die Leitfähigkeitsdetektion die Technik der Wahl in der IC. Wie bereits erwähnt, kann dabei der Einsatz eines Suppressors notwendig sein.

Neben der Leitfähigkeitsdetektion kommen auch analytspezifische Techniken in Frage. So kann beispielsweise die in Abschnitt 2.3.1.2 beschriebene UV/Vis-Detektion in speziellen Anwendungen oder simultan mit der Leitfähigkeitsdetektion für den Nachweis anorganischer Anionen, die im UV-Bereich absorbieren, eingesetzt werden.^[66] Für nicht-absorbierende Analyten kann eine Nachsäulenderivatisierung durchgeführt werden, dasselbe gilt für die Fluoreszenzdetektion.^[67] Für oxidierbare oder reduzierbare Substanzen kann die Amperometrie zur Detektion genutzt werden^{[68][69]}, an Bedeutung gewinnt zudem aufgrund niedriger Nachweisgrenzen die Massenspektrometrie.^{[70][71]} Als weiterer universeller Detektor kann, wie in der RP-HPLC, der RI-Detektor (vergl. Abschnitt 2.3.1.2) zum Einsatz kommen.^[72]

Leitfähigkeitsdetektion

Für die Detektion der Leitfähigkeit werden in einer Messzelle, durch welche die mobile Phase nach dem Austritt aus der Säule geleitet wird, zwei Elektroden bekannter Fläche A in einem definierten Abstand d angebracht (vergl. Abbildung 10).

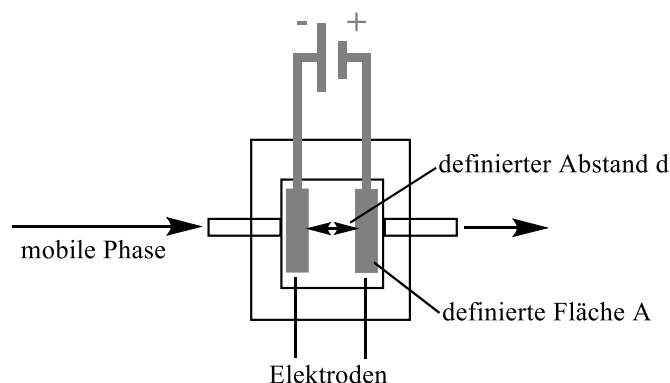


Abbildung 10: Schematischer Aufbau einer Leitfähigkeitsmesszelle.

Durch Messung des OHM'schen Widerstandes in der Lösung kann anhand Gleichung (2.3-5) die Leitfähigkeit κ berechnet werden:

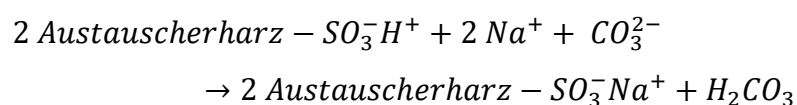
$$\kappa = \frac{d}{A \cdot R} \quad (2.3-5)$$

Bestimmt wird Detektion die Änderung der Leitfähigkeit in der mobilen Phase, weshalb die durch die Analyten erzeugten Peaks im Chromatogramm bei hohen Eigenleitfähigkeiten des Eluenten geringe Intensitäten aufweisen. In diesem Fall kommt die Suppression zum Einsatz.

Suppressionsmethoden

Der Suppressor wird eingesetzt, um die Eigenleitfähigkeit des eingesetzten Eluenten zu verringern. Im chromatographischen System wird er zwischen Trennsäule und Leitfähigkeitsdetektor positioniert. Da das Suppressormodul je nach Bauart durch sein Eigenvolumen zur Bandenverbreiterung beiträgt, kann es beim Einsatz mehrerer Detektionsarten sinnvoll sein, einen zweiten, nicht destruktiven Detektor zwischen Suppressor und Säule einzubauen.

Bei der Suppression mit Hilfe einer hochkapazitiven Kationenaustauschersäule (Säulensuppressor) werden die im Eluenten vorhandenen Natriumionen gegen Protonen ausgetauscht:



Die Carbonationen des Eluenten reagieren nun mit den freigesetzten Protonen zur schwach dissoziierten Kohlensäure und die Leitfähigkeit des Eluenten wird herabgesetzt. Da ein Ionenaustauschharz eine begrenzte Kapazität hat, muss die Säule regelmäßig regeneriert werden. Um Ausfallzeiten zu vermeiden, wurden Revolversysteme mit drei Suppressorsäulen entwickelt. Während eine dieser Säulen den Eluenten suppressiert, wird die zweite mit Schwefelsäure regeneriert und die dritte nach erfolgter Regeneration mit Reinstwasser gespült.

Neben der Säulensuppression sind mit der Membransuppression und der elektrochemischen Suppression zwei weitere Techniken zugänglich. Mikromembran-Suppressoren bestehen aus zwei semipermeablen Membranen, zwischen denen der Eluent durch einen Kanal gepumpt wird. Ober- und unterhalb der Membranen wird im Gegenstrom Schwefelsäure als Regenerant entlang geleitet. Die Membranen sind für Kationen wie Natrium und Protonen durchlässig, wodurch die Suppressionsreaktion stattfinden kann, während eine kontinuierliche Regeneration möglich ist. Diese kontinuierliche Regeneration ist ein Vorteil gegenüber der Säulensuppressortechnik, nachteilig ist jedoch das große Totvolumen der Membransuppressoren. Bei der elektrochemischen Suppression wird die eingesetzte Austauschermembran nicht durch Schwefelsäure regeneriert, sondern durch Protonen und Hydroxidionen, welche durch die Elektrolyse von Wasser freigesetzt werden. Vorteilhaft ist bei dieser Technik, dass auf den Einsatz von Chemikalien zur Regeneration verzichtet werden kann.

2.3.2.3 Retentionsmechanismus und Retentionsmodell

Die Retention und Elution von geladenen Analyten in der Anionenaustauschchromatographie basiert auf einer stöchiometrisch ablaufenden chemischen Reaktion der Analyt- und Eluentanionen in der mobilen Phase mit den Kationen auf der stationären Phase (Abbildung 11).

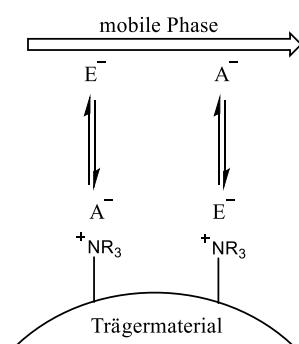


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Anionenaustausches; A^- : Analytanion, E^- : Eluentanion.

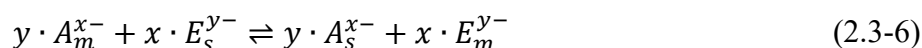
Analyt- und Elutionen konkurrieren um die Austauscherplätze, Retention und Elution laufen im einfachsten Fall durch eine gleichionische Verdrängung ab. Die Auftrennung eines Ge-

misches unterschiedlicher Analyten erfolgt durch die Einstellung eines Gleichgewichtes, dessen Lage abhängig von den Affinitäten der beteiligten Ionen zu den Austauschplätzen ist.

Modell der gleichionischen Verdrängung

Das einfachste Modell zur Beschreibung des Austauschprozesses betrachtet die gleichionische Verdrängung unter Verwendung eines Eluenten mit nur einem Eluentanion.^{[73][74]} Vorausgesetzt wird dabei, dass die Elektroneutralität im chromatographischen System gegeben ist und dass als Trennmechanismus ausschließlich der Ionenaustausch vorliegt. Weitere Einflüsse wie Adsorptionswechselwirkungen, Polarisierbarkeit, Hydratation und Ausschlusseffekte werden vernachlässigt, tragen in der Realität jedoch ebenso zur Retention bei.^[75]

Das Gleichgewicht des Ionenaustausches zwischen mobiler und stationärer Phase (Indices m und s) in Gegenwart eines Analytanions A^{x-} und eines Eluentanions E^{y-} ist beschreibbar durch:



Die Gleichgewichtskonstante $K_{A,E}$ für die beschriebene Austauschreaktion lässt sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes berechnen:

$$K_{A,E} = \frac{[A_s^{x-}]^y \cdot [E_m^{y-}]^x}{[A_m^{x-}]^y \cdot [E_s^{y-}]^x} \quad (2.3-7)$$

Um für $K_{A,E}$ einen Ausdruck zu erhalten, der sich aus experimentell bestimmbar Größen zusammensetzt, werden der Verteilungskoeffizient D und der Kapazitätsfaktor k'_A herangezogen:

$$D = \frac{[A_s^{x-}]}{[A_m^{x-}]} \quad \text{und} \quad k'_A = D \cdot \frac{m_s}{V_m} \quad (2.3-8)$$

Zusammengeführt ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\frac{[A_s^{x-}]}{[A_m^{x-}]} = k'_A \cdot \frac{V_m}{m_s} \quad (2.3-9)$$

Unter der Annahme, dass alle Austauscherplätze mit Elutionen besetzt sind, kann die Eluentkonzentration in der stationären Phase unter Berücksichtigung der Ladung y des Eluentanions mit der Austauscherkapazität Q gleichgesetzt werden:

$$[E_s^{y-}] = \frac{Q}{y} \quad (2.3-10)$$

Für $K_{A,E}$ ergibt sich durch Einsetzen der beiden Gleichungen (2.3-9) und (2.3-10) folgender Ausdruck:

$$K_{A,E} = \left(k'_A \cdot \frac{V_m}{m_s}\right)^y \cdot \left(\frac{Q}{y}\right)^x \cdot [E_m^{y-}] \quad (2.3-11)$$

Umgestellt nach k' und logarithmiert wird ein quantitativer Zusammenhang zwischen dem Kapazitätsfaktor und bestimmaren Säulen- sowie Eluenteigenschaften erhalten:

$$\log k'_A = \frac{1}{y} \log K_{A,E} + \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y} + \log \frac{m_s}{V_m} - \frac{x}{y} \log [E_m^{y-}] \quad (2.3-12)$$

Mit Hilfe dieses Zusammenhanges können für die praktische Anwendung der Ionenaustauschchromatographie folgende Schlüsse gezogen werden:

- Hohe Gleichgewichtskonstanten $K_{A,E}$ führen zu großen Retentionsfaktoren k'
- Große Austauschkapazitäten Q verlängern die Retentionszeiten
- Bei großem Phasenverhältnis m_s/V_m nimmt die Retention zu
- Hohe Eluentkonzentrationen $[E_m^{y-}]$ sorgen für kürzere Retentionszeiten
- Hohe Ladungen x der Analytanionen sorgen für stärkere Retention

Werden nun zwei unterschiedliche Analyten A und B mit identischer Ladung x in das chromatographische System eingebracht, so gilt folgender Ausdruck für den Selektivitätskoeffizienten $\alpha_{A,B}$:

$$\alpha_{A,B} = \frac{1}{x} \cdot K_{A,B} \quad (2.3-13)$$

Die Selektivität zweier Analyten mit gleicher Ladung ist also nur von der Gleichgewichtskonstanten und der Ladung abhängig, jedoch nicht von der Eluentkonzentration und den chemischen Eigenschaften der Anionen. Bei Analyten mit unterschiedlichen Ladungen sind die Selektivitätskoeffizienten vom Retentionsfaktor abhängig. In der Realität ändert sich jedoch die Selektivität gleichgeladener Anionen bei Eluentvariationen, da mit chemischen Eigenschaften wie Hydratisierung und Polarisierbarkeit weitere Wechselwirkungen zur Retention beitragen.

Werden, wie in der Praxis häufig, Eluenten eingesetzt, die mehrere Anionenspezies enthalten (bspw. $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$), besitzt das vorgestellte Modell keine Gültigkeit mehr. Zur Beschreibung dieses Falles existieren mit den Modellen des dominanten Gleichgewichts^[76], der effektiven Ladung^[77] und der vielfachen Eluentspezies^[78] drei komplexere theoretische Ansätze. Während Ansatz 1 nur für multivalente Anionen und Ansatz 2 nur für monovalente Anionen gute Ergebnisse liefert, ist der letzte Ansatz in der Realität am besten universell einsetzbar.

2.3.3 Größenausschlusschromatographie

Mit Hilfe der (Größen)-Ausschlusschromatographie (engl. *size exclusion chromatography*, SEC) lassen sich hochmolekulare Substanzen nach ihrer effektiven Größe in Lösung voneinander trennen. Unterschieden wird je nach eingesetzter mobiler und stationärer Phase in

- Gelpermeationschromatographie (GPC) und
- Gelfiltrationschromatographie.^[79]

Die SEC wird hauptsächlich zur Trennung hochmolekularer biologischer Polymere, zur Trennung von homologen Verbindungen und zur Bestimmung von Molmassen und Molmassenverteilungen eingesetzt.

2.3.3.1 Stationäre und mobile Phasen

Wie auch in der RP-HPLC werden für die SEC hauptsächlich stationäre Phasen auf Basis von Kieselgel und Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren eingesetzt. Diese liegen in Form definierter sphärischer Partikel mit kontrollierter Porengrößenverteilung vor und weisen hydrophile oder hydrophobe Eigenschaften auf. Gelpermeations- und Gelfiltrationschromatographie sind in Bezug auf die eingesetzten mobilen und stationären Phasen zueinander komplementär. Bei erstgenannter Technik werden hydrophobe Packungsmaterialien (bspw. unfunktionalisiertes Styrol-DVB-Polymer) und unpolare mobile Phasen (Tetrahydrofuran, Toluol) zur Bestimmung wasserunlöslicher Substanzen verwendet. Für die Gelfiltration werden hydrophile Säulenmaterialien (bspw. sulfonierte Styrol-DVB-Polymere, Dextrane) und wässrige mobile Phasen ausgewählt.^[79]

2.3.3.2 Detektoren

Für beide Arten der Ausschlusschromatographie werden Detektionstechniken eingesetzt, wie sie generell in der HPLC Verwendung finden. Je nach Eigenschaften der Analyten und der mobilen Phasen werden RI-Detektoren, Leitfähigkeitsdetektoren, UV/Vis-Detektoren und Kopplungen mit gaschromatographischen System verwendet.^[79]

2.3.3.3 Trennmechanismus

Im Unterschied zu den bisher vorgestellten HPLC-Techniken (RP und IC) wird die SEC-Trennung von Substanzen nicht durch Wechselwirkung zwischen Analyt und stationärer Phase hervorgerufen. Aus diesem Grund ist der Ausdruck Retention in der SEC nicht anwendbar, der Zeitpunkt des Austritts der Analyten aus der Säule wird als Elutionsvolumen bezeichnet.

Abbildung 12 zeigt schematisch den Mechanismus des Größenausschlusses (rechts) und die durch Auftragung des logarithmierten Molekulargewichts gegen das Elutionsvolumen erhaltene SEC-Kalibrierkurve (links), die im Idealfall der engen Porengrößenverteilung linear ist.

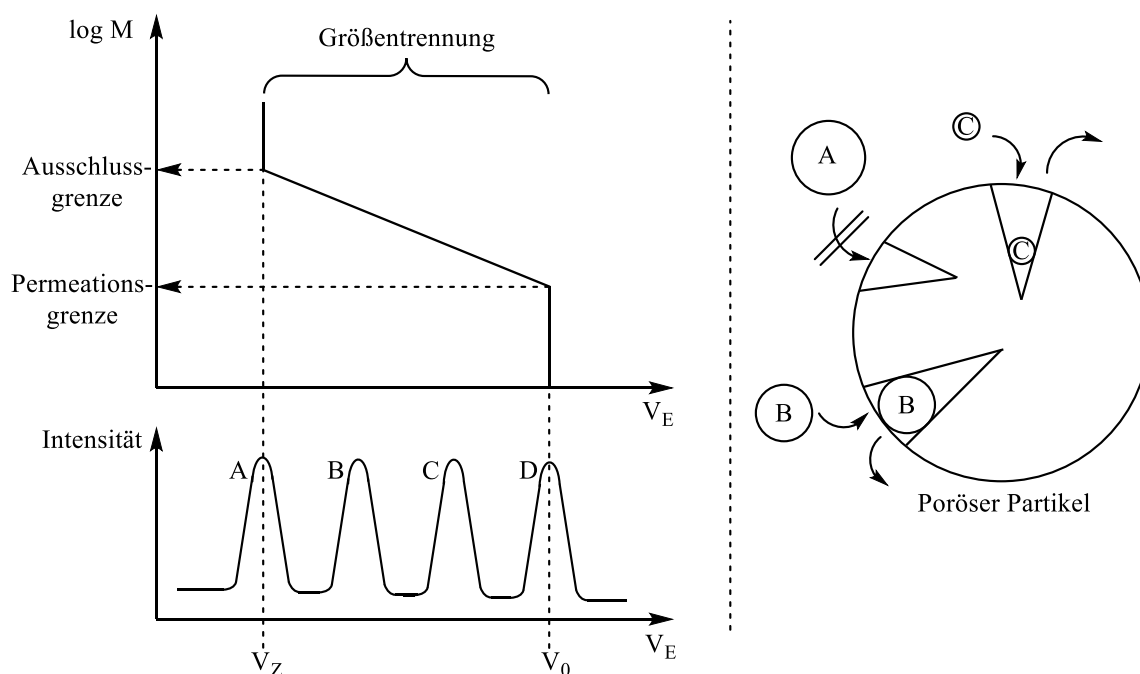


Abbildung 12: Kalibrierkurve und schematisches Chromatogramm einer SEC-Messung (links)^[80]; Mechanismus der Trennung von Substanzen (rechts).

Die Trennung dreier Substanzen A, B und C erfolgt dadurch, dass diese aufgrund unterschiedlicher hydrodynamischer Radien die Poren der Partikel der stationären Phase mehr oder weniger gut penetrieren können. Substanz A wird von den Poren gänzlich ausgeschlossen, sie markiert somit das Ausschlussmolekulargewicht. Ihr steht lediglich das Zwischenkornvolumen für die Wanderung durch die Säule zur Verfügung, daher eluiert sie mit allen weiteren Substanzen, die das Molekulargewicht von A übersteigen, in einem Peak zu Beginn (V_Z), der die Ausschlussgrenze markiert. Der Arbeitsbereich der Säule, in dem eine Trennung nach Größe stattfindet, liegt zwischen der Ausschlussgrenze und der Permeationsgrenze. Moleküle mit einer so geringen Größe, dass sie vollständig in die Poren eindringen können, eluieren zuletzt gemeinsam mit der mobilen Phase (V_0). Ihr Peakmaximum markiert die Permeationsgrenze. Die Substanzen B und C können zum Teil oder gänzlich in die Poren eindringen, weshalb sie im Arbeitsbereich aufgetrennt und eluiert werden. Da die Wanderung der einzelnen Substanzen aus den Poren heraus von Diffusion getrieben ist, sind die in der SEC erscheinenden Peaks deutlich breiter, als die Signale, welche in der RP-HPLC und der IC erhalten werden.

2.4 Stationäre Phasen für *Reversed Phase*-HPLC und Ionenaustauschchromatographie

Kommerziell erhältliche stationäre Phasen für RP-HPLC und IC sind heutzutage hochentwickelt und teilweise hochspezialisiert, sodass durch die Hersteller für die unterschiedlichsten analytischen Fragestellungen Lösungsansätze angeboten werden können. Die Säulenmaterialien unterscheiden sich typischerweise durch die chemischen Strukturen des Trägermaterials und die mögliche Funktionalisierung sowie durch die Ausführungsform. Neben den kommerziell angebotenen Trennsäulen sind neuartige stationäre Phasen weiterhin Gegenstand der aktuellen Forschung. ^{[4][81][82][83]}

2.4.1 Ausführungsformen

Im Allgemeinen lassen sich Trennsäulen für die HPLC in zwei Gruppen einteilen. Die eine Gruppe umfasst sphärische Partikel unterschiedlicher molekularer Struktur, Größe und Porosität, die andere Gruppe umfasst sogenannte Monolithe, welche als zusammenhängendes poröses Netzwerk im Säulenkörper vorliegen. ^[84] Im Rahmen dieser Arbeit werden partikuläre Materialien eingesetzt.

Sphärische Partikel

Werden Säulenkörper für HPLC-Anwendungen mit Partikeln gefüllt, so wird von gepackten Säulen gesprochen. Die Dimension solcher Partikel bewegt sich sowohl für RP als auch für IC in der Regel im Bereich zwischen 3 und 5 μm . ^[85] Um verbesserte Trenneffizienzen zu erreichen, wurde die UPLC (engl. *ultra-performance liquid chromatography*) entwickelt, die durch angepasste apparative Technik den Einsatz von *sub*-2 μm -Partikeln erlaubt. ^[86]

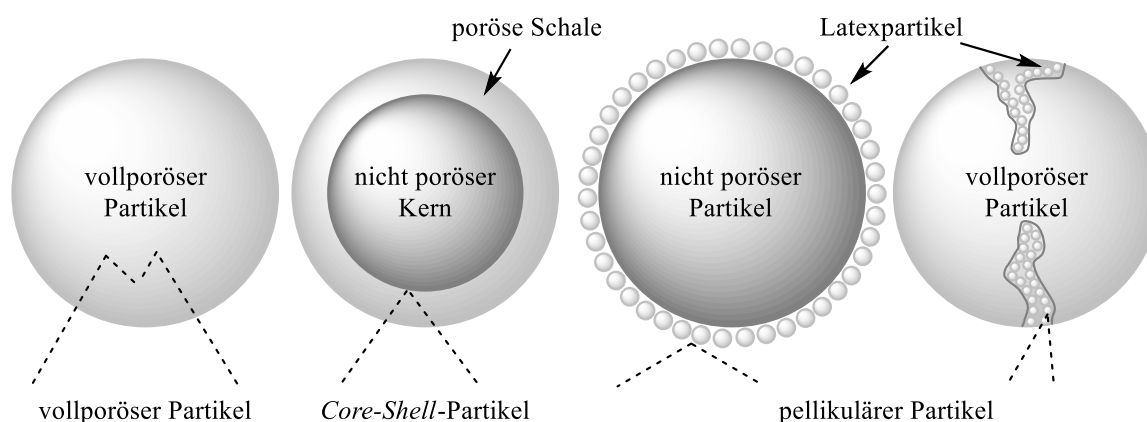


Abbildung 13: Schematische Darstellung unterschiedlicher Arten von sphärischen Partikeln. Unterbrochene Linien deuten die Wegstrecken eines Analyten an.

Abbildung 13 zeigt schematisch die drei Kategorien, in welche sphärische Partikel unterteilt werden: vollporöse, oberflächenporöse und pellikuläre Partikel (sowohl vollporös oder unporös). Bei Partikeln der ersten Gruppe steht den Analyten theoretisch der gesamte Porenraum des vollporösen Partikels zu Verfügung, wodurch lange Diffusionswege möglich sind. Die Retention von Analyten kann sowohl an der inneren als auch an der äußeren Oberfläche der Partikel stattfinden. Vollporöse Partikel sind die klassischen Materialien in der HPLC. Verbesserte Trenneffizienzen durch verkürzte Diffusionswege (vergl. Abschnitt 2.2) wurden durch die Entwicklung von oberflächenporösen Partikeln (zweite Gruppe) erreicht, welche als *Core-Shell*-Partikel bezeichnet werden. Mit diesen Materialien werden Effizienzen erreicht, die im Bereich von *sub-2* μm -Partikeln liegen. Da der Gegendruck deutlich geringer ist, ist der apparative Aufwand weniger hoch als beim Einsatz kleinster Partikel. Oberflächenporöse *Core-Shell*-Partikel bestehen aus einem kompakten, unporösen Kern und einer darauf aufgetragenen porösen Hülle (vergl. Abbildung 13). Säulenmaterialien dieser Art basieren auf Kieselgel^[87], jedoch existieren auch *Core-Shell*-Partikel auf Basis organischer Polymere, die dann einen hochquervernetzten Kern enthalten.^[88] Partikel der dritten Gruppe werden als pellikulär (lat. Haut) bezeichnet, da nur die direkte Oberfläche für die Retention zur Verfügung steht. Werden pellikuläre Partikel in der IC eingesetzt, so kann zwischen porösen und unporösen Phasen unterschieden werden. Bei porösen Partikeln sind sowohl die äußere Oberfläche als auch die Porenoberfläche mit Austauscherguppen beschichtet, sodass die Wechselwirkung mit dem Analyten ausschließlich dort stattfinden kann. Die Bedeutung von Porosität und die analytischen Methoden, die zur Charakterisierung ebendieser angewendet werden, werden in Abschnitt 2.8 thematisiert.

Die chemische Struktur von Partikeln für HPLC-Anwendungen kann, wie bereits in Abschnitt 2.3 für RP, IC und SEC erwähnt, sehr unterschiedlich sein. Details zu den verschiedenen Trägermaterialien und Austauscherfunktionalitäten werden in den folgenden Abschnitten besprochen und ebenso werden kommerziell erhältliche sowie in der Forschung interessante Säulenmaterialien vorgestellt. Da die Polarität, also die hydrophilen und die hydrophoben Eigenschaften der Materialien, sowohl in der RP als auch in der IC von großer Bedeutung ist, wird diese Thematik ebenfalls in Abschnitt 2.8 gesondert behandelt.

Die Kontrolle von Partikelgrößen und die Einheitlichkeit der Größenverteilung ist für das Packen von Säulen essentiell. Um einheitliche Größenverteilungen definierter Partikeldurchmesser d_p zu erhalten, sind aufwändige Synthesetechniken notwendig (Abschnitt 2.5).

2.4.2 Reversed Phase-HPLC

Auch in der RP-HPLC wird der Begriff Trägermaterial verwendet, da beispielsweise die Einführung von Octadecylgruppen in ein Kieselgelmaterial als Funktionalisierung betrachtet werden kann. Reines Kieselgel ist in diesem Fall das Trägermaterial der funktionellen C18-Gruppe, während beides zusammen das eigentliche Säulenmaterial darstellt.

Die gängigsten kommerziell erhältlichen Säulenmaterialien für die RP-HPLC basieren auf Kieselgel (vergl. Abbildung 5). Die funktionellen Gruppen werden je nach Anwendungsgebiet ausgewählt und unterscheiden sich in ihrer Polarität und ihren Adsorptionseigenschaften. Mit Phenyl- oder Fluorophenylgruppen substituiertes Kieselgel zeigt durch die aromatischen Strukturelemente beispielsweise π - π -Wechselwirkungen. Tabelle 1 enthält eine Übersicht an kommerziell erhältlichen stationären Kieselgelphasen. BORGES^[89] informiert in einem Review aus dem Jahr 2015 detailliert zu kommerziellen HPLC-Phasen.

Tabelle 1: Übersicht über kommerziell erhältliche Kieselgelbasierte RP-Phasen.

Hersteller	Bezeichnung	Ausführung	Funktionalisierung	d _P / μm	pH- Bereich
Waters	Atlantis T3	sphärisch, porös	Octadecyl, <i>endcapped</i>	3	2 - 8
Waters	XBridge BEH Amide	sphärisch, porös	Amid auf Silica-Hybrid (<i>ethylene bridged hydrid</i>)	3,5	2 -11
Waters	XSelect CSH Fluoro Phenyl	sphärisch, porös	Pentafluorophenyl (auf Silica-Hybrid)	3,5	1 - 8
Merck Millipore	LiChrosorb®	irregulär, porös	Octyl	5	keine Angabe
Merck Millipore	Chromolith® SpeedROD	Monolith	Octadecyl, <i>endcapped</i>	-	keine Angabe
Merck Millipore	Ascentis® Express	<i>Core-Shell</i>	Phenyl-Hexyl	5	2 - 9
Agilent	InfinityLab Poroshell EC- CN	<i>Core-Shell</i>	Cyano	2,7	2 - 9

Fortsetzung Tabelle 1:

Hersteller	Bezeichnung	Ausführung	Funktionalisierung	d _P / µm	pH- Bereich
Phenomenex	Kinetex® 5 µm Biphenyl	Core-Shell	Biphenyl, <i>endcapped</i>	5	keine Angabe
Phenomenex	Onyx™ Monolithic C8	Monolith	Octyl	-	keine Angabe

Die aufgeführten Säulen bilden nur einen Bruchteil der auf dem Markt erhältlichen Silica-materialien ab. Innerhalb der einzelnen Produktgruppen bieten die Hersteller unterschiedliche funktionelle Gruppen, Partikelgrößen, Porositäten und Säulendimensionen an. Der Nachteil von silicabasierten Säulenmaterialien liegt in der begrenzten Stabilität, gerade im Bereich hoher pH-Werte ab 10. Einige Hersteller bieten besondere Silica-Hybrid-Phasen an, in denen die Siliciumatome über organische Spacer^[90] verbrückt sind, wodurch sie unter stärker basischen Konditionen einsetzbar sind. Obwohl der pH-Wert in der RP-HPLC von untergeordneter Bedeutung ist, werden für spezielle Anwendungen weitere anorganische sowie polymerbasierte stationäre Phasen angeboten, die dieses Problem umgehen können (vergl. Tabelle 2).

Tabelle 2: Übersicht über kommerziell erhältliche RP-Phasen ohne Kieselgelträgermaterial.

Hersteller	Bezeichnung	Ausführung	Träger	Funktionali- sierung	d _P / µm	pH- Bereich
Showa Denko	Asahipak® 5 µm ODP-50	sphärisch, porös	Polyvinyl- alkohol	Octadecyl	5	2 - 13
Hamilton	Hamilton PRP- 1 HPLC	sphärisch, porös	PS-DVB- Copolymer	Methyl	5	1 - 13
Merck Millipore	apHera™	sphärisch, porös	Vinylalkohol- copolymer	Octadecyl	5	2 - 12
Merck Millipore	Aluspher® 100 RP-select B	sphärisch, porös	Aluminium- oxid	Polybutadien- Beschichtung	5	2 - 12
ThermoFisher	Hypercarb™	sphärisch, porös	Graphitkohlen- stoff		5	0 - 14

Analog zur Säule Aluspher® von Merck Millipore beschichten einige Hersteller auch Kieselgelträger mit Polymeren, um eine gute pH-Stabilität zu erreichen. Viele Materialien, die in der RP-HPLC eingesetzt werden, eignen sich daher auch als Trägermaterial in der IC.

2.4.3 Ionenaustauschchromatographie

Stationäre Phasen für die Anionenaustauschchromatographie müssen, wie bereits beschrieben, funktionelle Gruppen mit positiver Ladung enthalten, welche den anionischen Analyten zugänglich sein müssen. Im Allgemeinen sind Ionenaustauscher also aus einem Trägermaterial und einer Austauschergruppe aufgebaut, welche in zwei oder mehreren Schritten miteinander verknüpft werden (vergl. Abschnitte 2.5 und 2.7).

Trägermaterialien

Wie in der RP-HPLC können auch in der IC Silicamaterialien verwendet werden, deren Einsatz aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit jedoch limitiert ist. Gerade im Bereich der suppressierten Anionenanalytik wird häufig mit Carbonat-Hydrogencarbonat-Eluenten gearbeitet, deren pH-Wert je nach eingesetzter Konzentration im basischen Bereich über 10 liegt. Bei der Auswahl einer Silicasäule für die IC muss daher sichergestellt werden, dass diese gegenüber den für die jeweilige Fragestellung nötigen chromatographischen Bedingungen stabil ist. Sollen Silicamaterialien für die IC nutzbar sein, so müssen diese durch kovalente Anbindung^[91] oder adsorptive Beschichtung^[92] mit einer funktionellen Gruppe versehen werden. Trotz der eingeschränkten Einsetzbarkeit werden Silicasäulen kommerziell angeboten (Tabelle 3).

Die gängigsten kommerziell erhältlichen Säulenmaterialien für die IC basieren aus dem oben genannten Grund nicht auf Kieselgel, sondern auf organischen Polymeren. Hier haben sich mit Styrol-Divinylbenzol- (PS-DVB), bzw. Divinylbenzol-Ethylvinylbenzol-Copolymeren (Poly-DVB-EVB), quervernetzten Polymethacrylaten und quervernetzten Polyvinylalkoholen drei Untergruppen herausgebildet^[14], welche auch kommerziell in einer großen Bandbreite erhältlich sind (Tabelle 3).

Trägermaterialien aus mit Divinylbenzol quervernetztem Ethylvinylbenzol oder Styrol werden derzeit in der Anionenaustauschchromatographie am häufigsten eingesetzt. Die Vorteile gegenüber den anderen polymeren Materialien liegen in ihrer herausragenden chemischen und mechanischen Stabilität.^{[11][93]} Sie sind mit Eluent-pH-Werten im Bereich zwischen 0 und 14 kompatibel und je nach Quervernetzungsgrad, welcher durch die zugegebene Menge an DVB während der Polymerisation einstellbar ist, nicht mit organischen Lösemitteln quellbar sowie

sehr druckstabil. Der Anteil an DVB im Polymer liegt in der Regel zwischen 5 und 55%, wobei davon ausgegangen wird, dass ein zu 55% quervernetztes Styrol- oder Ethylvinylbenzol-Polymer in reinem organischen Lösemittel kein Schrumpf- oder Quellverhalten mehr zeigt.

Weiterhin erlauben eingehend untersuchte und optimierte Synthesemethoden für PS-DVB und Poly-DVB-EVB neben der Einstellung des Quervernetzungsgrades die einfache Steuerung wichtiger Partikelparameter wie Porosität, Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung (vergl. Abschnitt 2.5). Abbildung 14 zeigt das idealisierte Strukturelement eines PS-DVB-Copolymers, eines EGDMA-HEMA-Copolymers und eines Polyvinylalkohols.

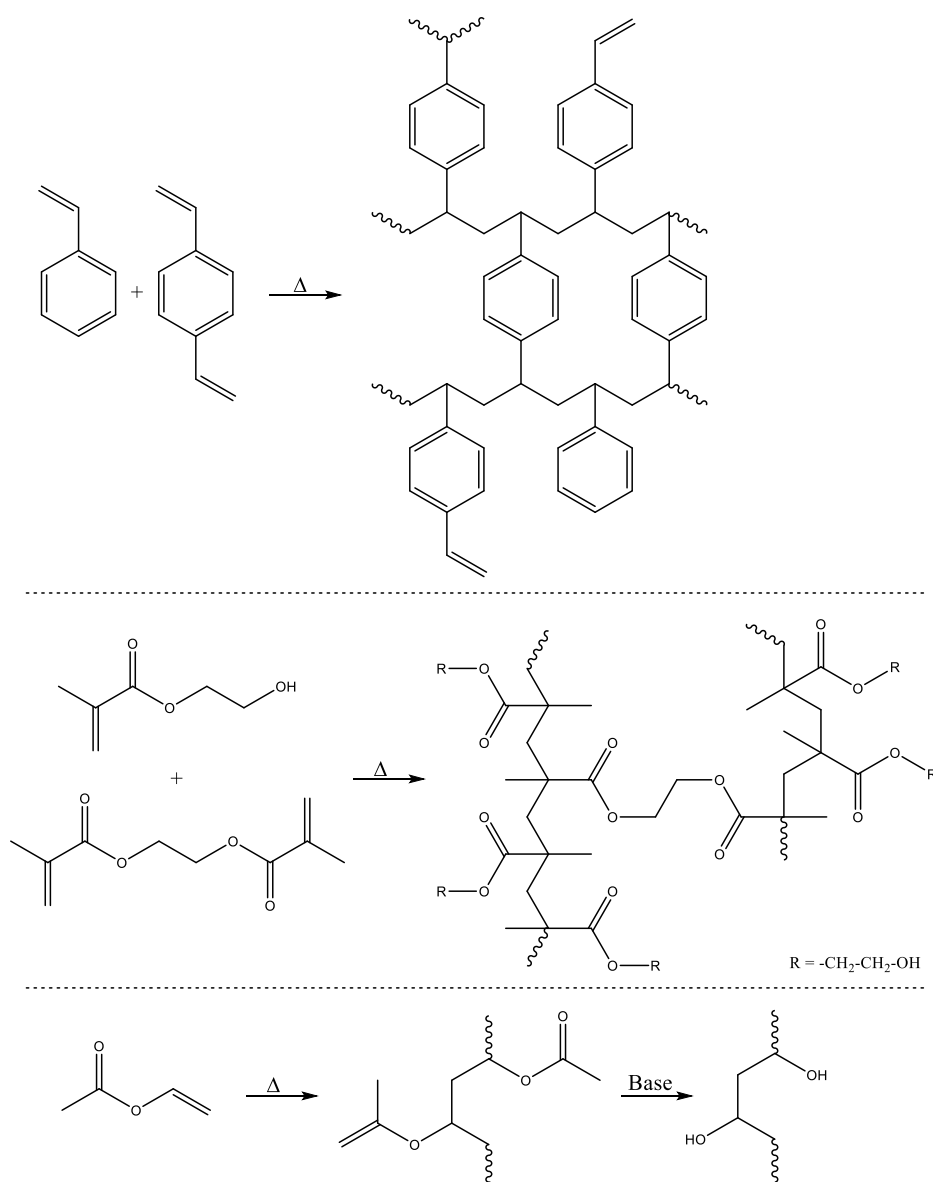


Abbildung 14: Idealisierte Strukturelemente von IC-Trägermaterialien. Von oben nach unten: PS-DVB-Copolymer, HEMA-EGDMA-Copolymer, Polyvinylalkohol.

Problematisch bei Verwendung der DVB-Polymere ist jedoch die extrem hydrophobe und zugleich aromatische Grundstruktur. Adsorptionswechselwirkungen können dadurch einen großen Einfluss auf die Retention nehmen. Polarisierbare Anionen wie Nitrat und Iodid werden durch π - π -, Anionen- π - und VAN DER WAALS-Wechselwirkungen beeinflusst, wodurch unsymmetrische Peakformen auftreten können.^[11] Um solche Effekte zu unterdrücken oder zu verringern, kann eine funktionelle Gruppe mit einem langen Spacer verwendet werden, sodass die Austauschergruppe möglichst weit vom hydrophoben Träger entfernt ist^{[94][95]} oder das Trägermaterial durch das Aufbringen einer stark verzweigten hydrophilen Schicht (engl. *hyperbranched polymer*^[96]) abgeschirmt werden. Da DVB-Polymere abgesehen von verbleibenden vinyllischen Doppelbindungen keine funktionellen Strukturelemente enthalten, sind die Möglichkeiten zur Funktionalisierung eingeschränkt. Da je nach Anwendungsgebiet die Vorteile von DVB-basierten Ionenaustauschern trotzdem überwiegen können, sind sie im Einsatz in der IC unumstritten und Bestandteil aktueller Forschungsarbeiten.^{[4][97]}

Durch den Einsatz von Polymethacrylaten wird der Einfluss störender Adsorptionswechselwirkungen von vornherein umgangen, da kein aromatisches Element im Polymer vorhanden ist und die verwendeten Monomere generell polarer sind als das sehr hydrophobe DVB. Erstmals erwähnt wurden Methacrylate in der IC in den 1980er Jahren von COUPEK^[98] und ŠVEC.^[99] Polymere dieses Typs bestehen in der Regel aus einem quervernetzenden Monomer wie Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) und einem funktionellen Monomer wie Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), deren Esterbindungen naturgemäß hydrolyseempfindlich sind. Die Verseifung einer funktionellen Einheit führt zum Verlust von Austauschergruppen, die Verseifung einer quervernetzenden Einheit zum Verlust mechanischer Stabilität. Zwar sind Polymethacrylate weniger pH-stabil als DVB-Polymere, wodurch ihr Einsatzgebiet limitiert ist, jedoch mit einem Anwendungsbereich von pH 2 bis pH 12 unempfindlicher als Kieselgel.^[11] Je nach eingesetzten Monomeren werden sehr hydrolysestabile Bindungen erzeugt, wie beispielsweise der im EGDMA-HEMA-Copolymer vorliegende Pivalinsäurester (vergl. Abbildung 14).^[100] Neben der geringeren chemischen Stabilität im Vergleich zum DVB-Polymer ist auch die geringere mechanische Stabilität von Nachteil. EGDMA als Quervernetzer erzeugt weniger starre Polymerstrukturen als DVB^[101], weshalb Polymethacrylate auch anfälliger gegenüber Quellung in organischen Lösemitteln sind. Im Gegensatz zu DVB-Polymeren tragen Polymethacrylate meist funktionelle Gruppen, die direkt zu Austauschergruppen umgesetzt werden können.^[102]

Der Einsatz von Methacrylaten in der IC führt zur Veränderung der Selektivität. So sind das Totvolumensignal des Wassers und das Fluoridsignal auf Methacrylatsäulen in der Regel hinreichend voneinander trennbar, auf DVB-Säulen nicht unbedingt.^[103] Methacrylatsäulen sind sowohl kommerziell erhältlich (vergl. Tabelle 3), als auch in partikulärer und monolithischer Ausführungsform von großem Interesse in der Forschung (vergl. Abschnitt 2.6).

In Polymeren, die rein methacrylischer Natur sind, werden hauptsächlich EGDMA als Quervernetzer und GMA als funktionelles Monomer eingesetzt^{[104][105]}, obwohl auch die Verwendung speziellerer Verbindungen wie 3-Chlor-2-hydroxypropylmethacrylat^{[106][107]} bereits erfolgreich beschrieben wurde. Um die positiven Eigenschaften von DVB- und Methacrylatpolymeren zu vereinen, können zudem Copolymere aus beiden synthetisiert werden, die ebenso wie die Standardmaterialien in der IC einsetzbar sind.^{[108][109]} Weiterhin können Quervernetzer von gänzlich anderer Struktur, wie Triallylisocyanurat, zur Verbesserung der mechanischen und chemischen Stabilität verwendet werden.¹¹⁰

Die dritte Gruppe der polymeren Trägermaterialien für die IC sind quervernetzte Polyvinylalkohole. Diese können auf Copolymeren aus Vinylacetat und Triallylisocyanurat basieren, welche im Jahr 1996 von HE^[111] für den Einsatz als chirale stationäre Phase eingeführt wurden. Durch Verseifung und geeignete Funktionalisierung sind aus diesen Polymeren Anionenaustauschermaterialien synthetisierbar. Polyvinylalkohole sind im gleichen pH-Bereich stabil wie Polymethacrylate und haben ebenso den Vorteil, dass keine aromatischen Strukturelemente vorhanden sind, die Adsorptionswechselwirkungen hervorrufen können.^[11] Partikuläre Säulenmaterialien auf Basis von Polyvinylalkoholen sind kommerziell erhältlich (Tabelle 3).

Tabelle 3: Übersicht über kommerziell erhältliche Anionenaustauschersäulen.

Hersteller	Bezeichnung	Ausführung	Träger	d _p / μm	pH-Bereich
Macherey-Nagel	NUCLEOSIL® Anion II	sphärisch	Silica	10	2 - 7,5
Metrohm	Metrosep Dual 4	Monolith	Silica	-	2 - 8
ThermoFisher	Hypersil™ SAX	sphärisch	Silica	5	2 - 8
Hamilton	PRP-X100	sphärisch	Styrol-Divinylbenzol	5	1 - 13
Phenomenex	Star-Ion™ A300	sphärisch	Styrol-Divinylbenzol	7,5	-
ThermoFisher	IonPac™ AS 14	sphärisch	DVB-EVB	9	2 - 12

Fortsetzung Tabelle 3:

Hersteller	Bezeichnung	Ausführung	Träger	d _p / μm	pH-Bereich
Metrohm	Metrosep A Supp 10	sphärisch	Ethylvinylbenzol-Divinylbenzol	4,6	0 - 14
Metrohm	Metrosep Anion Dual 2	sphärisch	Polymethacrylat	6	1 - 12
Shimadzu	Shim-pack IC-A1	sphärisch	Polymethacrylat	12,5	2 - 11
Grace	Allsep™ Anion	sphärisch	Polymethacrylat	7	2 - 10
Metrohm	Metrosep A Supp 5	sphärisch	Polyvinylalkohol	5	3 - 12
Showa Denko	Shodex IC SI-50	sphärisch	Polyvinylalkohol	5	-

Funktionelle Gruppen

Am weitesten verbreitet sind in der Anionenchromatographie Austauschergruppen auf Stickstoffbasis, da diese leicht zu synthetisieren sowie strukturell variabel sind und zudem eine ausreichend hohe chemische Stabilität aufweisen. Austauschergruppen auf Basis kationischer Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen haben sich in der kommerziellen Anwendung nicht etabliert. Üblicherweise werden quartäre Ammoniumverbindungen zur Herstellung von Anionenaustauschern eingesetzt, welche im Gegensatz zu protonierbaren primären, sekundären und tertiären Aminen eine permanente Ladung aufweisen und somit über den gesamten pH-Bereich für die IC einsetzbar sind.^[64] In Abbildung 15 sind die funktionellen Gruppen auf Stickstoffbasis dargestellt. Primäre, sekundäre und tertiäre Austauscher werden als schwach basisch klassifiziert, quartäre Austauscher als stark basisch.

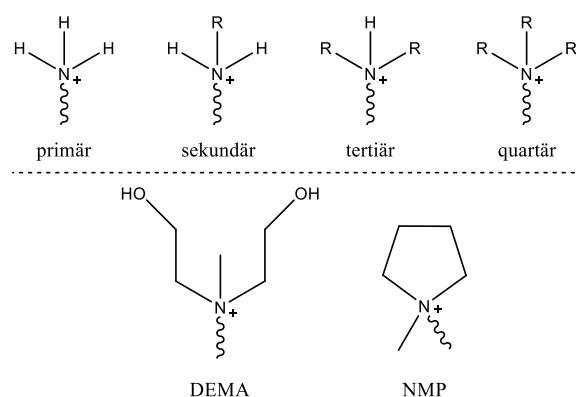


Abbildung 15: Oben: Funktionelle Gruppen auf Stickstoffbasis. Unten: quartäre Ammoniumgruppen.

Als quartäre Verbindungen werden während des Funktionalisierungsprozesses unterschiedlich substituierte tertiäre Amine eingesetzt, die Substituenten sind in der Regel Hydroxy- und Methylgruppen (vergl. Abbildung 15). Die Polarität von Austauschern steigt ausgehend von Trimethylamin (TMA) über Dimethylethanolamin (DMEA) und Diethanolmethylamin (DEMA) bis hin zu Triethanolamin (TEtOHA). Auch cyclische Amine wie *N*-Methylpyrrolidin oder Piperidin werden verwendet.

BARRON untersuchte den Einfluss unterschiedlicher Alkylsubstituenten an der Austauschergruppe auf die Selektivität von Standardanionen. Wird der Methylensubstituent durch länger-kettige Alkylreste wie Propylgruppen ersetzt, werden monovalente Anionen, abgesehen von stark hydratisierten Spezies wie Fluorid und Chlorid, stärker retardiert. Der beobachtete Effekt wird auf die verringerte Hydratisierung der Austauschergruppen mit längeren Ketten zurückgeführt, wodurch schwach hydratisierte Anionen verstärkt in Wechselwirkung mit diesen treten können. Multivalente Analyten werden dagegen schwächer retardiert, was sich durch die verringerte Ladungsdichte am Stickstoffatom erklären lässt.^[112] Auch die Polarität der eingesetzten Austauschergruppe nimmt Einfluss auf die Selektivität. SLINGSBY^[75] zeigte bereits im Jahr 1988 anhand von Latexaustauschersäulen, dass die Retention von monovalenten Anionen mit steigender Polarität der Austauschergruppe zunimmt, während multivalente Anionen weniger stark retardiert werden. Durch den Einfluss der funktionellen Gruppe auf die Selektivität eines Anionenaustauschers ist es deshalb möglich, Materialien für spezifische Trennprobleme maßgeschneidert herzustellen.

Kapazität

Als Kapazität Q einer IC-Säule wird die Gesamtmenge an funktionellen Austauschergruppen der stationären Phase, die für den Austauschprozess zur Verfügung stehen, definiert. Unterteilt wird dabei in niederkapazitive ($Q < 0,1$ mmol/Säule), mittelkapazitive ($0,1 < Q < 0,2$ mmol/Säule) und hochkapazitive Säulen ($Q > 0,2$ mmol/Säule). Die Kapazität kann durch die Art der Funktionalisierung und die dabei eingesetzte Menge an Austauschergruppe, sowie anschließende Modifizierungsreaktionen gesteuert werden.

Die Bestimmung der Kapazität kann durch Elementaranalyse erfolgen, indem der Stickstoffgehalt des Polymers bestimmt wird, oder über Titrationsverfahren. In der Regel ist die Kapazität, die unter realen chromatographischen Bedingungen beim Ionenaustausch erzielt wird, geringer als die zuvor bestimmte Kapazität. Dieser Effekt wird auf die Zugänglichkeit der Austauschergruppen zurückgeführt.^[98]

2.5 Synthesewege für polymere stationäre Phasen und Trägermaterialien

Für die Erzeugung HPLC-geeigneter Polymere ist es von großem Vorteil, wenn die angewendeten Synthesestrategien es ermöglichen, Eigenschaften von Partikeln oder Monolithen beliebig zu steuern. In diesem Abschnitt werden daher gängige Synthesemethoden zur Herstellung sphärischer Polymerpartikel besprochen, welche auf der radikalischen Polymerisation oder Copolymerisation geeigneter Monomere beruhen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Emulsions- und die Fällungspolymerisation zur Erzeugung kleinster Saateilchen durchgeführt, welche anschließend in einem sogenannten Saatverfahren als Ausgangsteilchen für poröse Partikel eingesetzt wurden.

Bei den für verschiedene HPLC-Methoden eingesetzten Polymeren wird zwischen stationären Phasen, die direkt nach der Synthese als Säulenmaterialien eingesetzt werden können, und Trägermaterialien, welche einer weiteren Funktionalisierung bedürfen, unterschieden.

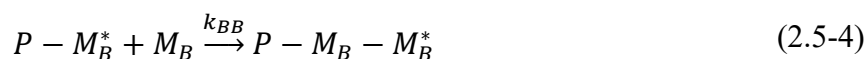
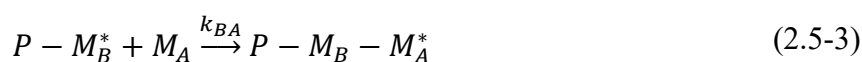
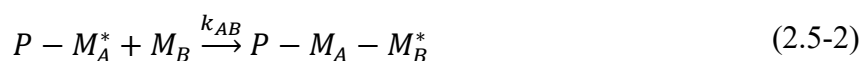
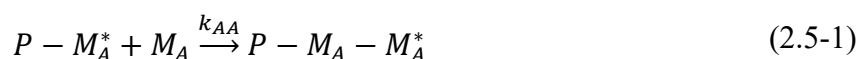
2.5.1 Grundlagen der radikalischen Polymerisation

Bei der radikalischen Kettenwachstumspolymerisation wird eine Vielzahl kleiner Moleküle über radikalische Zwischenstufen chemisch zu einem Polymer verknüpft. Die dabei eingesetzten Ausgangsmoleküle werden als Monomere bezeichnet. Organische Verbindungen der allgemeinen Summenformel $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ sind durch das Vorliegen endständiger Vinyl- oder Allylgruppen geeignete Monomere für die radikalische Polymerisation.^[113] Charakteristisch für Kettenwachstumspolymerisationen ist, dass die verwendeten Monomere und die zugehörigen Strukturausschnitte im Polymer dieselbe Summenformel besitzen. Im Verlauf der Polymerisation werden also keine Moleküle oder Molekülteile abgespalten.

Die radikalische Polymerisation läuft in den drei Schritten Initiation, Propagation und Termination ab, denen die Zerfallsreaktion eines sogenannten Initiatorradikals vorangeht. Als Initiatoren werden Verbindungen eingesetzt, welche sich durch die Einwirkung von thermischer Energie oder von Strahlungsenergie leicht homolytisch spalten lassen. Häufig eingesetzt werden beispielsweise Peroxide wie Dibenzoylperoxid oder Azoverbindungen wie Azobis(isobutyronitril). Nachdem ein Initiatorradikal in zwei Radikale zerfallen ist, kann die Initiation der Polymerisation erfolgen. Ein Initiatorradikal wird an ein Monomer addiert, wodurch ein Initiator-Monomer-Radikal entsteht. Im Folgenden wächst die Polymerkette durch Anlagerung weiterer Monomere. Die Polymerisation wird durch die Rekombination von Radikalen oder Disproportionierungsreaktionen beendet (terminiert).

Die Geschwindigkeit der Initiation hängt ausschließlich von der Geschwindigkeitskonstanten des Initiatorzerfalls ab, während die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion von der Resonanzstabilisierung des Polymerradikals abhängt. Für stationäre Phasen in der LC werden häufig phenylische Monomere wie Styrol, zudem Acrylate und Methacrylate sowie Vinylacetat eingesetzt. Die Polymerisation von Styrol läuft im Vergleich zu den anderen Monomertypen aufgrund der Stabilisierung des Radikals durch die verschiedenen mesomeren Grenzstrukturen deutlich langsamer ab.

Durch die radikalische Polymerisation können neben Homopolymeren aus einer Sorte an Monomer auch Copolymere aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Monomeren erzeugt werden. Je nachdem, wie sich beim Einsatz von Monomer A (M_A) und Monomer B (M_B) die Geschwindigkeitskonstanten k der vier möglichen Wachstumsschritte zueinander verhalten (vergl. Gleichungen (2.5-1) bis (2.5-4)), entstehen statistische, alternierende oder Block-Copolymerisationsprodukte.



Durch die Verwendung unterschiedlicher Monomere lassen sich die Eigenschaften der Copolymere hinsichtlich ihrer Polarität und der weiteren Funktionalisierbarkeit steuern. Diese Möglichkeit wird bei der Herstellung polymerer stationärer Phasen ausgenutzt.

Werden als Monomere Moleküle eingesetzt, welche nur eine funktionelle Gruppe (eine Allyl- oder Vinylgruppe) tragen, entstehen lineare Polymerketten. Durch den Einsatz bi- oder trifunktioneller Monomere werden räumlich vernetzte Strukturen erzeugt, die als quervernetzte Polymere bezeichnet werden. Solche Polymere weisen sehr große Molekulargewichte und im Vergleich zu linearen Produkten desselben Monomers deutlich veränderte Eigenschaften bezüglich Löslichkeit und thermischer sowie physikalischer Stabilität auf. Polymere für die Chromatographie müssen quervernetzt werden, um eine ausreichende mechanische Stabilität zu erhalten, welche einen Einsatz unter Hochdruck ermöglicht. Als sogenannte Quervernetzer werden beispielsweise Divinylbenzol oder Ethylenglycoldimethacrylat eingesetzt.

In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Verfahren zur Herstellung polymerer stationärer Phasen näher betrachtet.

2.5.2 Suspensionspolymerisation

Die Suspensionspolymerisation ist eine Reaktion in heterogener Phase, bei der eine wässrige Monomersuspension vorliegt und die Polymerisation in den Monomertropfen selbst stattfindet. Ein hydrophobes Monomer wird dazu in einer kontinuierlichen hydrophilen Phase, meist Wasser, durch Rühren fein verteilt. Der Initiator ist im Monomer löslich, nicht aber in der kontinuierlichen Phase, wodurch die Initiierung der Reaktion nur in den Monomertropfen stattfinden kann. Die Stabilisierung der Monomertropfen erfolgt mit Hilfe von Schutzkolloiden an der Monomer-Wasser-Grenzfläche. Hierzu werden meist hochmolekulare, wasserlösliche organische Verbindungen wie Polyvinylalkohole eingesetzt. Die Abführung der entstehenden Reaktionswärme wird durch die kontinuierliche Phase gewährleistet, wodurch während der Reaktion keine Hitzeentwicklung vorliegt und enge Molmassenverteilungen erreicht werden. Durch diese einfache radikalische Reaktionsmethode können sphärische Polymerpartikel im Größenbereich 5 bis 500 µm erzeugt werden.

Für den Einsatz in der IC und der HPLC ist in der Regel eine gewisse Porosität der Polymerpartikel wünschenswert. KUN und KUNIN stellten bereits im Jahr 1968 ein Suspensionspolymerisationsverfahren vor, mit welchem makroporöse Styrol-Divinylbenzol-Copolymere durch den Zusatz geeigneter Lösemittel als Porogene synthetisiert werden konnten.^[15] Dieses Vorgehen ist auf andere Monomersysteme, wie bspw. Methacrylate, übertragbar.

Obwohl die Suspensionspolymerisation das am häufigsten eingesetzte Verfahren für die Herstellung von Trägermaterialien für die Ionenchromatographie ist, weist die Methode einen hervorstechenden Nachteil auf. Durch die Reaktionsbedingungen entstehen in der Regel sphärische Partikel mit einer hohen Polydispersität, wodurch der Einsatz in der Chromatographie erschwert wird. Bevor diese Materialien in Säulenkörper gepackt und zur chromatographischen Trennung eingesetzt werden können, muss meist eine aufwendige Fraktionierung der unterschiedlich großen Partikelgruppen durchgeführt werden. Die Größe der Polymerpartikel ist bei Suspensionsverfahren direkt abhängig von der Größe der durch Rühren erzeugten Monomertropfen. Das Rühren ist notwendig, um die Suspension und damit die Tropfengröße stabil zu halten, es fördert aber gleichzeitig die Rekombination von Monomertropfen. So entstehen Partikel unterschiedlicher Größe und Agglomerate. Auf Änderungen der Reaktor- und Rührgeometrie und der Rührgeschwindigkeit reagiert das System daher äußerst empfindlich.

Für die effizientere Herstellung chromatographietauglicher Materialien sind aus dieser Problematik heraus weitere Polymerisationsverfahren in den Fokus gerückt.

2.5.3 Emulsionspolymerisation

Mit unterschiedlichen Verfahren, die auf dem Mechanismus der Emulsionspolymerisation beruhen, lassen sich sogenannte Polymerlatices erzeugen, welche als Ausgangsmaterial für Saatverfahren (vergl. Abschnitt 2.5.5) dienen können.

Auch die Emulsionspolymerisation ist eine Reaktion in heterogener Phase, welche bereits in den Sechzigerjahren von UGELSTAD^[114] zur Polymerisation von Vinylchlorid beschrieben wurde. Im Gegensatz zur Suspensionspolymerisation beruht das Reaktionssystem jedoch auf der Ausbildung einer wässrigen Monomer- und Micellenemulsion und der Initiierung durch einen wasserlöslichen Initiator. Der Emulgator, ein Tensid, bildet zunächst Micellen aus, in welche Monomermoleküle eingeschlossen werden können. Überschüssiges Monomer liegt als Tröpfchen in der kontinuierlichen Phase vor, ein sehr geringer Teil ist im Wasser gelöst. Die Initiatorradikale reagieren mit einzelnen gelösten Monomermolekülen und bilden Oligomer-radikale, die in die Micellen eindringen und die Polymerisationsreaktion starten. Während der Reaktion können neue Monomermoleküle aus den Monomertropfen in die Micellen eindringen, da dort Monomer durch die Polymerisation verbraucht wird und ein Konzentrationsgradient vorliegt. Das entstandene Polymer wird durch das Tensid in der wässrigen Phase stabilisiert, es liegt nun ein sogenannter Polymerlatex vor. Wie bei der Suspensionspolymerisation wird die Reaktionswärme über die kontinuierliche Phase abgeführt. Die Größe der erzeugten Polymerpartikel liegt im unteren μm -Bereich, weshalb sie für den direkten Einsatz als Säulenmaterial eher ungeeignet sind. Polymerlatices werden daher, wie bereits erwähnt, für die Saatchpolymerisationsverfahren oder für die Herstellung agglomerierter Ionenaustauscher verwendet. Gesteuert werden kann die Partikelgröße über die in der Reaktion vorliegenden Konzentrationen an Monomer, Initiator und Tensid sowie die Reaktionstemperatur.

Obwohl die Definition der Emulsionspolymerisation das Vorhandensein eines Tensids im Reaktionssystem beinhaltet, existieren auch sogenannte *soapless*-Verfahren, die ohne Emulgator auskommen. Die Synthese ohne Emulgator wird durch die Verwendung grenzflächenaktiver Initiatoren möglich oder durch den Einsatz von Initiatoren, die mit dem Monomer gemeinsam ein tensidartiges Oligomerradikal bilden, welches der Stabilisierung der Emulsion dient. Eine Definition der Emulsionspolymerisation, welche die *soapless*-Varianten einschließt, kann wie folgt lauten: Heterogene Polymerisationstechniken, die auf der Ausbildung einer Emulsion in Wasser beruhen, deren Initiierung durch einen wasserlöslichen Initiator erfolgt und deren Reaktionsprodukt eine Polymerdispersion ist, sind Emulsionspolymerisationen.

2.5.3.1 Saatlatexsynthese nach GOODWIN

Ein Polymerisationsverfahren, welches zu den *soapless*-Emulsionsverfahren zählt, ist die Saatlatexsynthese nach GOODWIN.^{[115][116]} Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird es zur Herstellung von Polystyrollatexes mit Partikeldurchmessern von 1 µm eingesetzt. Die so erzeugte Polymerdispersion wird im Anschluss im UGELSTAD-Saatverfahren weiter umgesetzt.

Der Vorteil des GOODWIN-Verfahrens liegt darin, dass kein Emulgator im Reaktionssystem vorliegt, der nach der Polymerisation entfernt werden muss. Wird bei emulgatorstabilisierten Polymerdispersionen der Stabilisator entfernt, so geht dieser Schritt oftmals mit dem Kollabieren der Polymere einher und die Dispersion wird unbrauchbar. Polymerdispersionen, die von vornherein ohne Emulgator auskommen, sind daher einfacher weiterzuverarbeiten.

GOODWIN untersuchte die seifenfreie Emulsionspolymerisation anhand eines Systems bestehend aus Wasser, Styrol als Monomer, Kaliumperoxodisulfat (KPS) als Initiator und Natriumchlorid als ionischem Zusatzstoff. Wird im Rahmen dieser Arbeit vom GOODWIN-Verfahren gesprochen, so bezieht sich dies immer auf das oben beschriebene Reaktionssystem. Als Mechanismus für die Partikelbildung wird ein zweistufiger Ablauf beschrieben, der aus einer Nukleations- und einer Koagulationsphase besteht (vergl. Abbildung 16).^[115]

Zu Beginn der Polymerisation wird durch Temperaturerhöhung der Zerfall des Initiators herbeigeführt, es entstehen Initiatorradikale, die in der wässrigen Phase gelöst vorliegen. Während der Nukleationsphase reagieren diese Radikale nun mit Styrolmolekülen, die sich aufgrund einer geringen Wasserlöslichkeit in der kontinuierlichen Phase befinden, zu Oligomerradikalen, welche aufgrund des hydrophilen Restes oberflächenaktiv wirken. Je länger die Ketten werden, desto hydrophober werden die Oligomere und es kommt durch Micellenbildung oder Anlagerung an Monomertropfen zur Nukleation. Die Bildungsrate der Teilchen R_n ist definiert als die Änderung der Teilchenanzahl N mit der Zeit t :

$$R_n = \left(\frac{dN}{dt} \right)_n \quad (2.5-5)$$

Die Teilchenbildungsrate ist direkt abhängig von der Initiatorzerfallsrate, was gleichbedeutend mit der Oligomerbildung ist. Die Nukleation läuft so lange ab, bis durch die drastische Abnahme der Oligomerkonzentration in der wässrigen Phase keine weitere Teilchenbildung mehr möglich ist. Je kürzer die Phase der Nukleation ist, desto monodispersere Latexes werden erhalten.

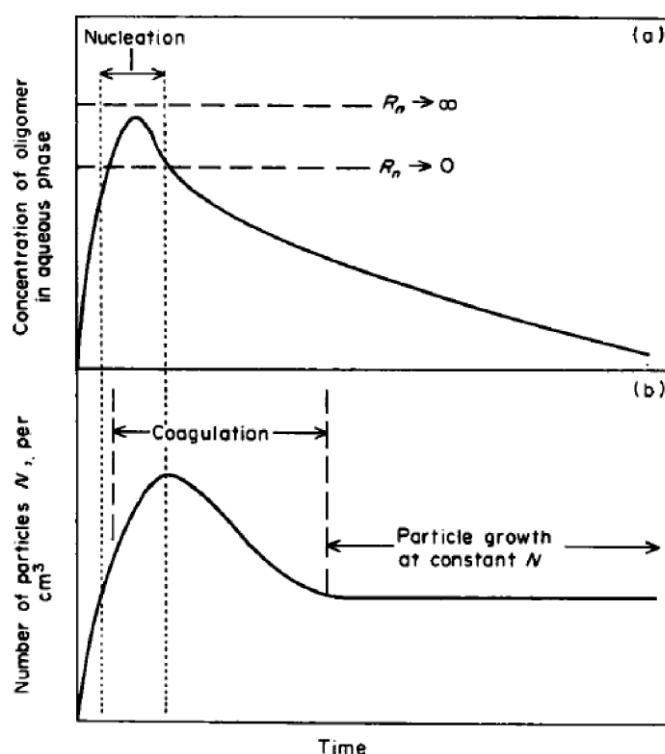


Abbildung 16: Zweistufiger Ablauf der Partikelbildung im GOODWIN-Verfahren. (a): Änderung der Oligomerkonzentration in der wässrigen Phase gegen die Zeit; (b): Änderung der Partikelanzahl gegen die Zeit. (Nach^[115])

Während der Koagulationsphase, die sich direkt an das kurze Zeitintervall der Nukleation anschließt, sind die zuvor gebildeten Nuclei in der Lage, durch die Aufnahme von Monomer zu quellen. Zu diesem Zeitpunkt wird das Reaktionssystem im kolloidalen Sinne instabil, da die Nuclei nur eine geringe Anzahl an Ketten enthalten und beim Quellen die Ladungsdichte der Oberfläche zusätzlich abnimmt. Da im System kein Emulgator vorhanden ist, erfolgt die Stabilisierung der Partikel durch Oberflächenreduzierung infolge von Koagulation, wobei die Teilchenanzahl N wieder sinkt. Die Koagulationsrate R_c hängt zusätzlich zur Teilchenanzahl von der Stabilitätsrate W und einer Konstanten für diffusionskontrollierte Prozesse k_0 ab:

$$R_c = -\left(\frac{dN}{dt}\right)_c = \frac{k_0 N^2}{W} \quad (2.5-6)$$

Große Werte für W sind gleichbedeutend mit einer ausreichenden Stabilisierung der Partikel. Es findet keine Koagulation mehr statt, die Teilchenanzahl N bleibt konstant, während ein gleichmäßiges Wachstum bis zum vollständigen Verbrauch des Monomers abläuft. Der Partikeldurchmesser, bei dem R_c gegen Null geht, ist abhängig von der Ionenstärke des Mediums und der Oberflächenladungsdichte der Partikel.

Durch Variation der Reaktionsparameter Ionenstärke I , Reaktionstemperatur T , Initiatorkonzentration P und Monomerkonzentration M bei zwingend gleichbleibenden hydrodynamischen Bedingungen, gelang es GOODWIN, monodisperse Latices zwischen 0,1 und 1 μm mit einem Feststoffgehalt von 10% herzustellen.^[116] Steigt die Ionenstärke, so sinkt die emulgierende Wirkung der zu Beginn der Reaktion entstehenden Oligomerradikale. Damit geht vermehrte Koaleszenz einher, wodurch ein Größenanstieg herbeigeführt wird. Die Abhängigkeit der Partikelgröße d_p von der Ionenstärke wurde ermittelt als:

$$\log d_p = 0,238 \log I + 3,230 \quad (2.5-7)$$

Die Erhöhung der Temperatur T führt zu einem rascheren Zerfall des Initiators, wodurch die Anzahl an emulgierenden Oligomerradikalen steigt und kleinere d_p erzielt werden:

$$\log d_p = \frac{1173}{T} - 0,578 \quad (2.5-8)$$

Ebenso führt eine höhere Initiatorkonzentration P zu kleineren Partikeldurchmessern, da auch in diesem Fall mehr Radikale erzeugt werden. Folgende Abhängigkeit wurde bestimmt:

$$\log d_p = -0,239 \log P + 3,118 \quad (2.5-9)$$

Für die Erhöhung der Monomerkonzentration beobachtete GOODWIN einen linearen Anstieg der erhaltenen Partikeldurchmesser und beschrieb folgende Abhängigkeit:

$$\log d_p = 0,410 \log M + 2,780 \quad (2.5-10)$$

Durch Kombination der Gleichungen (2.5-7) bis (2.5-10) lässt sich der zu erwartende Partikeldurchmesser einer Saatlatexsynthese folgendermaßen abschätzen:

$$\log d_p = 0,238 \left(\frac{\log IM^{1,723}}{P} + \frac{4929}{T} \right) - 0,827 \quad (2.5-11)$$

Nachteilig wirken sich beim Einsatz des GOODWIN-Verfahrens die, sich an die Synthese anschließende, Dialyse zur Entfernung von nicht umgesetztem Styrol und der Sedimentationsprozess zur Entfernung von Kleinstteilchen aus. Der gesamte Prozess nimmt etwa neun Monate in Anspruch, wodurch die Verwendung eines GOODWIN-Latex in Saatverfahren ineffizient werden kann.

2.5.4 Fällungs- oder Dispersionspolymerisation

Um die Nachteile des GOODWIN-Verfahrens zu umgehen, kann die sogenannte Fällungs- oder Dispersionspolymerisation zur Erzeugung von Latices für Saatverfahren eingesetzt werden.

Das Verfahren gehört zu den Polymerisationstechniken, die in homogener Phase ablaufen. Die Technik wurde 1973 in einem Review von BARRETT als freie radikalische Polymerisation unterschiedlicher Monomere in organischen Lösemitteln vorgestellt.^[117] LEVY nutzte die Dispersionspolymerisation im Jahr 1982 zur Herstellung monodisperser Polystyrol-Partikel im Bereich zwischen 1 und 6 μm unter Verwendung verschiedener polymerer Stabilisatoren sowie einem kationischen Costabilisator.^[118] Ebenso gelang es OBER drei Jahre darauf, monodisperse PS-Partikel mit Hilfe von nichtionischen Cellulosederivaten in unterschiedlichen Alkoholen herzustellen.^[119] VANDERHOFF vertiefte die Untersuchungen von LEVY in Bezug auf den Einsatz unterschiedlicher Stabilisatoren und setzte erfolgreich anionische und nichtionische Stabilisatoren sowie langkettige Alkohole ein.^[120] Die in dieser Arbeit hergestellten Dispersionsaatlatices werden in Anlehnung an ein Reaktionssystem von PAINE synthetisiert.^[121] Bei der Reaktionsmischung handelt es sich um ein System mit Styrol als Monomer, einem Ethanol-Wasser-Gemisch als kontinuierlicher Phase, Azobis(iso-butyronitril) als Initiator und Poly(*N*-vinylpyrrolidon) als Stabilisator.

Für die Dispersionspolymerisation werden Monomer, Initiator und Stabilisator in einer kontinuierlichen, organischen Phase gelöst. Das entstehende Polymer ist im organischen Medium unlöslich, weshalb es während der Polymerisation ausfällt und vom Stabilisator stabilisiert wird. Die Polymerpartikel können Monomer aus der kontinuierlichen Phase aufnehmen, es findet eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Polymer und Medium statt. Der Umsatz in dieser Polymerisationsart geschieht sehr schnell und mit hoher Ausbeute von bis zu 100%. Der Mechanismus von Partikelbildung und -wachstum läuft in vier Schritten ab: a) Initiatorzerfall und Bildung von Oligomerradikalen, b) Ausfällung der Oligomere bei einer kritischen Konzentration und Adsorption des Stabilisators, c) Bildung stabiler Nuclei, d) Polymerisation innerhalb der mit Monomer gequollenen Nuclei bis das gesamte Monomer verbraucht ist.

BARRETT^[117] beschreibt folgende Aspekte als charakteristisch für den Partikelbildungsmechanismus der Dispersionspolymerisation:

- die Polymerisation findet hauptsächlich innerhalb der entstehenden Partikel statt
- die Polymerisationsrate ist über einen großen Bereich unabhängig von der Partikelgröße, es findet also keine Oberflächenpolymerisation statt
- die Polymerisationsrate ist unabhängig von der Teilchenanzahl
- die Polymerisationsrate ist abhängig von der Initiatorkonzentration

Mithilfe dieser Aspekte kann die Polymerisationsrate R_P in Abhängigkeit vom Volumenanteil der Partikel V , der Konzentration des Monomers c_P in den Partikeln, der Konstanten k_P für das Wachstum, der Konstanten k_t für die Abbruchreaktion und der Initiationsrate R_I wie folgt ausgedrückt werden:

$$R_P = V^{0,5} c_P k_P \left(\frac{R_I}{k_t} \right)^{0,5} \quad (2.5-12)$$

Die Partikelgröße und die Anzahl der vorliegenden Partikel sind abhängig vom Vermögen der kontinuierlichen Phase, das entstehende Polymer zu lösen und von der Konzentration des polymeren Stabilisators im Reaktionsgemisch. Große Partikel werden erzeugt, wenn die Löslichkeit des Polymers im Medium hoch ist, da vor dem Ausfallen eine längere Zeit zum Wachstum gegeben ist. Werden größere Mengen an Stabilisator verwendet, so entsteht eine größere Anzahl an Partikeln, was mit einer Verkleinerung der Oberfläche und damit des Partikeldurchmessers einhergeht. Zudem ist die Partikelgröße über die Initiatorkonzentration variierbar. Eine hohe Anzahl an Initiatormolekülen sorgt für eine hohe Anzahl an Oligomeren während des Nukleationsschritts. Dadurch wird die Anlagerungsrate der Oligomere an die gebildeten instabilen Nuclei erhöht und die Partikelgröße der am Ende der Polymerisation vorliegenden Partikel vergrößert sich.

Das Reaktionsprodukt der Dispersionspolymerisation ist ein Polymerlatex in einem organischen Medium. Für den Einsatz in einem Saatverfahren ist in der Regel ein Latex in Wasser notwendig. Vorteil der Dispersionslatices ist, dass die organische Phase durch Sedimentation entfernt und durch Wasser ersetzt werden kann. Durch den Einsatz von Ultraschall lassen sich die Polymerpartikel in Wasser redispergieren und im Anschluss im Saatverfahren einsetzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Dispersionspolymerisation lediglich zur Herstellung von Saatlatices für das UGELSTAD-Verfahren verwendet. LI und STÖVER beschrieben in den 1990er Jahren den Einsatz von Dispersionsverfahren jedoch auch zur Erzeugung hochquervernetzter PS-DVB-Copolymere in Acetonitril als kontinuierlicher Phase^[122] und zur Erzeugung poröser, quervernetzter PS-DVB-Polymere in Acetonitril unter Zuhilfenahme von Toluol als Porogen.^[123] Diese beiden Polymersorten, die im Größenbereich bis 10 μm liegen, sind direkt als chromatographische Materialien einsetzbar.

2.5.5 Saatverfahren

Mithilfe der sogenannten Saatverfahren lässt sich der große Nachteil der Suspensionspolymerisation, nämlich die ausgeprägte Polydispersität der erzeugten Partikel, umgehen. Bei dieser Polymerisationstechnik wird ein hochmonodisperser Saatlatex, beispielsweise aus einer Emulsionspolymerisation, als Ausgangsmaterial eingesetzt. Durch Quellschritte mit geeigneten Monomeren und Initiatoren und sich anschließende Polymerisation können Polymerpartikel in einem breiten Porositätsbereich mit Partikeldurchmessern von bis zu 100 μm , je nach Verfahren, hergestellt werden. Saatverfahren wurden seit den 1980er-Jahren in unterschiedlichen Varianten vorgestellt. Das *multi-step-swelling*-Verfahren, bei dem Latexpartikel sukzessive mit Monomer gequollen und Partikel im Bereich 2 bis 40 μm erzeugt werden, wurde von VANDERHOFF^{[124][17]} beschrieben. Ein dynamisches Saatverfahren, welches mit nur einem Schritt und dadurch einer deutlich kürzeren Verfahrenszeit auskommt, wurde von OKUBO^{[18][125]} für Partikel mit Durchmessern von 5 bis 100 μm vorgestellt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das *two-step-swelling*-Verfahren nach UGELSTAD zur Synthese poröser Polymerpartikel für den Einsatz in der Flüssigchromatographie verwendet.

2.5.5.1 UGELSTAD-Verfahren^{[126][16][127][128]}

Dieses zweistufige Saatverfahren wurde von UGELSTAD für die Synthese hochmonodisperser, poröser PS-DVB-Copolymere im Größenbereich von 1 bis 100 μm entwickelt. Durch die Einführung zweier Quellschritte ist es möglich, das Volumen des ursprünglich eingesetzten Saatlatex auf das bis zu Einhundertfache zu vergrößern. Neben Styrol und Divinylbenzol sind aufgrund der Eigenschaften des Reaktionssystems weitere hydrophobe Monomere einsetzbar. Limitiert ist das Verfahren hingegen in Bezug auf hydrophile, wasserlösliche Monomere.

Der Verfahrensablauf gliedert sich in drei Phasen, an die beiden bereits erwähnten Quellschritte schließt sich der finale Polymerisationsschritt an (vergl. Abbildung 17).

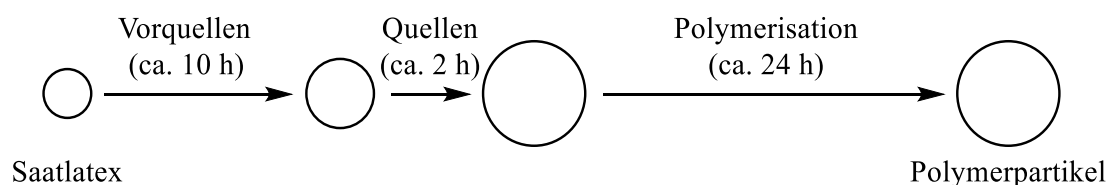


Abbildung 17: Schematischer Ablauf des Saatverfahrens nach UGELSTAD.

Ein Polystyrol-Saatlatex wird zunächst mit einer feinen Emulsion, bestehend aus einer niedermolekularen, hydrophoben Substanz (bspw. dem Initiator Y), einem wasserlöslichen Trans-

portmittel, hier Aceton, und einem Emulgator (Natriumdodecylsulfat), auf das zwei- bis sechsfache seines Ursprungsvolumens gequollen. Das Transportmittel erhöht die Löslichkeit des Initiators im kontinuierlichen Medium, wodurch eine vollständige Quellung der Latexpartikel mit der Vorquellemulsion (VQE) begünstigt wird. Im Anschluss erfolgen die Aufnahme des Monomers (bspw. Divinylbenzol) in die Partikel und die eigentliche Polymerisation.

Die von UGELSTAD getroffenen Annahmen zu den Abläufen während des Quellens und Vorquellens basieren auf Erkenntnissen bezüglich der Stabilität von Öl-in-Wasser-Emulsionen. Solche Emulsionen bauen sich im Laufe der Zeit naturgemäß durch die Vereinigung kleinerer Tropfen zu größeren Tropfen ab. Die Tröpfchen des Öls (Komponente 1) werden weniger schnell abgebaut, wenn der Emulsion eine weitere Substanz mit noch hydrophoberen Eigenschaften (Komponente 2) zugegeben wird. In diesem System diffundiert die wasserlösliche Komponente 1 zur Komponente 2, wobei sich die Entropie erhöht und kleinere Tröpfchen auf Kosten der größeren Tröpfchen entstehen. Die Aufnahme der geringfügig wasserlöslichen Komponente 1 durch Komponente 2 kann für Polymere anhand der MORTON-Gleichung wie folgt beschrieben werden:

$$\Delta G_1 = RT \left(\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{j_2} \right) \phi_2 + \phi_2^2 \chi + \frac{2\gamma V_{M1}}{rRT} \right) \quad (2.5-13)$$

In Gleichung (2.5-13) gibt V_M das molare Volumen der beiden Komponenten im System an. Die Volumenfraktionen von 1 und 2 werden durch ϕ ausgedrückt, während γ die Oberflächenspannung und r den Radius der gequollenen Tröpfchen angibt. j_2 stellt das Verhältnis der Molvolumina dar und wird deshalb auch als Quellkapazität bezeichnet. Der FLORY-Wechselwirkungsparameter χ beinhaltet sowohl einen Enthalpie- als auch einen Entropieterm:

$$\chi = \chi_H + \chi_S = \frac{\Delta H_{M1}}{RT\phi_2^2} + \frac{-\Delta S_{M1}}{R\phi_2^2} \quad (2.5-14)$$

Die Aufnahme von Komponente 1 in Komponente 2 erfolgt solange, bis die freie Enthalpie ΔG den Wert 0 erreicht.

Um diese Erkenntnisse in einer Polymerisationstechnik mit möglichst effektiver Volumensteigerung einzusetzen, unterteilte UGELSTAD den Vorgang in zwei Schritte: das Vorquellen und das Quellen.

Im ersten Schritt wird der Saatlatex mit dem wasserunlöslichen Initiator gequollen. Da j_2 aus Gleichung (2.5-13) für Polymere gegen unendlich geht, wird die maximale Quellfähigkeit durch die Mischungsentropie gesteigert, durch die Mischungsenthalpie jedoch limitiert.

Daraus resultiert der bereits erwähnte typische Wert der zwei- bis sechsfachen Vergrößerung des Eigenvolumens. UGELSTAD machte die Beobachtung, dass die Absenkung von j_2 auf einen Wert kleiner Unendlich zu einer drastischen Erhöhung der Quellsfähigkeit führt. Durch das Vorquellen mit dem Initiator wird diese notwendige Absenkung erreicht, der Einfluss des Polymers beim späteren Quellen wird erheblich geringer und die Quellkapazität steigt infolgedessen an. Die Komponente 2 muss dafür ein niedriges Molekulargewicht und dadurch ein niedriges Molvolumen aufweisen.

Um den Rücktransport des Initiators und eine Vermischung mit dem Monomer zu vermeiden, muss die Transportsubstanz (hier Aceton) durch Anlegen eines Unterdruckes aus dem Reaktionssystem entfernt werden.

Anschließend wird der vorgequollene Saatlatex, der nun bereits den Initiator enthält, im eigentlichen Quellschritt mit dem Monomer(-gemisch) gequollen. Die Vermischung von Monomer und Initiator erfolgt innerhalb der Latexpartikel. Durch den Vorquellschritt kann die gesteigerte Volumenzunahme erfolgen, welche durch den Entropiegewinn während der Ausbildung einer stabilen Emulsion aus Monomer und Initiator in den Latextröpfchen angetrieben wird. Der Effekt der gesteigerten Quellsfähigkeit, der durch das Vorhandensein des hydrophoben Initiators im vorgequollenen Saatlatex erzielt wird, wird maximal genutzt, wenn das Monomer(-gemisch) hydrophob, aber in geringem Maß wasserlöslich ist. Der Quellschritt sollte nur über einen kurzen Zeitraum von etwa zwei Stunden erfolgen, da es ansonsten zu einem Austreten einzelner Initiatormoleküle aus den gequollenen Latexteilchen kommen kann. Der Start der Polymerisation erfolgt im Anschluss durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur.

Der Einsatz hochmonodisperser Saatlatices im UGELSTAD-Verfahren ermöglicht die Herstellung ebenso monodisperser Polymerpartikel, die für den Einsatz in der Chromatographie wünschenswert sind. Durch die Verwendung eines wasserunlöslichen Initiators wird die Polymerisation außerhalb des gequollenen Saatlatex verhindert, wodurch eine sehr hohe Ausbeute erzielt wird. Durch die Beimischung von porenbildenden Lösemitteln zum Monomer(-gemisch) kann die Porosität der erzeugten Polymere in einem großen Bereich gesteuert werden.

2.6 Poröse Polymere mit hydrophilen Eigenschaften

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung poröser Partikel, welche im Vergleich zu den klassischen DVB-, bzw. DVB-EVB- oder Styrol-DVB-Polymeren hydrophilere Eigenschaften aufweisen. Wie bereits in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, ist die Entwicklung solcher Materialien Gegenstand vergangener und aktueller Forschungsprojekte. In den vorangegangenen Abschnitten wurde dargestellt, welche Klassen hydrophiler Trägermaterialien in der Chromatographie eingesetzt und kommerziell vertrieben werden und wie diese Polymere im Allgemeinen synthetisiert werden können. An dieser Stelle erfolgt eine zeitliche Einordnung der Entwicklung hydrophiler poröser Polymere sowie ein Überblick über den Stand der Forschung.

Bereits ab den 1970er Jahren wurden Methacrylate wie EGDMA, HEMA und Glycidylmethacrylat (GMA) in unterschiedlichen Kombinationen in der Suspensionspolymerisation zur Erzeugung von Harzen für die Gelchromatographie eingesetzt^{[129][130][131]} und die Verfahren zum Teil auch patentiert.^[132] Dabei wurden sphärische Partikel im Größenbereich von 150 bis 400 μm mit spezifischen Oberflächen von 2 bis 235 m^2/g erhalten. Die innere Porosität der Partikel wurde durch den Einsatz inerter Lösemittel wie Cyclohexanol und Dodecanol generiert.

COUPEK stellte 1987 die Modifikation von teilweise epoxidierten Polymethacrylaten, welche kommerziell für die HPLC-Technik erhältlich waren, mit unterschiedlichen Aminverbindungen vor. Die dadurch erhaltenen partikulären Polymere mit geladenen funktionellen Gruppen konnten als Ionenaustauscher eingesetzt werden, wodurch Methacrylate ihren Weg in die Ionenaustauschchromatographie fanden.^[98] Zwei Jahre später beschrieb SVEC Synthesewege für An- und Kationenaustauscher auf der Basis von EGDMA und GMA. Das Trägermaterial wurde durch Suspensionspolymerisation der Monomere in Gegenwart von Alkoholen synthetisiert, die erzielten Partikelgrößen lagen im Bereich von 17 bis 35 μm bei spezifischen Oberflächen von 66 m^2/g .

Seit Beginn der 1990er Jahre wurde in einer Vielzahl an Forschungsarbeiten die Synthese und die Verwendung hydrophiler, sphärischer Polymethacrylate beschrieben. SVEC veröffentlichte im Jahr 2005 einen umfangreichen Übersichtsartikel, der sich mit methacrylatbasierten Chromatographiematerialien beschäftigt.^[102] Tabelle 4 gibt einen Überblick über einige dieser Forschungsarbeiten.

Tabelle 4: Übersicht über den Einsatz von Polymethacrylaten in der Chromatographie.

Jahr und Quelle	Verfahren	Mono- mere	Porogene	Derivatisierung / Funktionalisierung	d_p / µm	S_s / m²/g	Verwen- dung
1992 [133]	Saatverfahren (PS-Saatlatex)	GMA, EGDMA	Cyclohexanol	Hydrolyse	4 - 10	70 - 85	SEC
1993 [134]	Saatverfahren	GMA, EGDMA		Hydrolyse, Reaktion mit Epichlorhydrin, Hydrolyse	10	60 - 80	SEC: Proteine
1997 [104]	Suspensions- polymerisation	GMA, EGDMA	Cyclohexanol, Dodecanol	Reaktion mit Aminen	10 - 17	66	IC: Anionen
1997 [135]	Suspensions- polymerisation	DHDM, HEMA	Cyclohexanol, Dodecanol		1,5 - 6	50	
1998 [136]	Suspensions- polymerisation	GMA, EGDMA	Toluol		~ 200		HPLC: Enzyme
2002 [137]	Suspensions- polymerisation	HPMA, EGDMA	Dodecanol		10 - 20	142 - 164	wässrige SEC
2004 [22]	Modifiziertes Saatverfahren (PS-Saatlatex)	HEMA, EGDMA und PEGMA, EGDMA	Toluol		7 - 10	30 - 60	HPLC
2007 [138]	Saatverfahren (GMA- Saatlatex)	GMA, EGDMA	Cyclohexanol, Toluol	Hydrolyse, Reaktion mit Epichlorhydrin, Hydrolyse	5	11	NPLC
2010 [139]	Kommerziell erhältliches Polymer	HEMA		Reaktion mit BDDGE und Methylamin, Ausbildung von Schichten (3, 7, 11, 15)	25 - 40		IC: Anionen

Fortsetzung Tabelle 4:

Jahr und Quelle	Verfahren	Mono-mere	Porogene	Derivatisierung / Funktionalisierung	d_p / μm	S_s / m^2/g	Verwendung
2011 [140]	Suspensions-polymerisation	1,4-DMH, TMPTMA	Dodecanol, Chlorbenzol	Reaktion mit BDDGE und Methylamin, Ausbildung von Schichten (3, 7, 11, 15)	5 - 10	190	IC: Anionen
2011 [141]	Saatverfahren (GMA-Saatlatex)	GMA, EGDMA	Cyclohexanol, Toluol	Hydrolyse, Reaktion mit 2-Bromisobutyrylbromid, ATRP mit Vinyltetrazol	5	11	IC: Kationen HILIC
2012 [142]	Saatverfahren (GMA-Saatlatex)	GDGDA, GDMA	Cyclohexanol		4 - 7	15 - 20	wässrige SEC
2014 [143]	Saatverfahren (GMA-Saatlatex)	GDGDA, GDMA	Cyclohexanol	Reaktion mit 2-Bromisobutyrylbromid, ATRP mit MESH	6,6	26	HILIC
2014 [144]	Saatverfahren (GMA-Saatlatex)	EGDMA, HPMA-Cl	Ethylbenzol	Nucleophile Substitution mit Polyethylenimin	~ 6	50 - 60	HILIC IC
2015 [105]	Dispersions-polymerisation	GMA, EGDMA		Reaktion mit 2-Bromisobutyrylbromid, ATRP mit DMC	2 - 16		Partikel für Proteinreinigung
2016 [145]	Saatverfahren (GMA-Saatlatex)	GDMA, Sulfopropyl-2-vinylpyridin-Hydroxid	Ethylbenzol		5 - 7	14 - 33	HILIC

Es wird ersichtlich, dass die Suspensionspolymerisation und das Saatverfahren die bedeutendsten Verfahren zur Erzeugung sphärischer, poröser Polymethacrylate sind. Als quervernetzendes Monomer wird hauptsächlich EGDMA, als funktionelles Monomer meist GMA eingesetzt. Zur Erzeugung poröser Strukturen werden langkettige oder cyclische Alkohole wie Dodecanol und Cyclohexanol sowie unpolare Porogene wie Toluol oder Benzolderivate eingesetzt. Polymethacrylate finden ihren Einsatz in allen Techniken der Flüssigchromatographie, wobei zu beobachten ist, dass die HILIC-Anwendung (*hydrophilic interaction liquid chromatography*) an Bedeutung gewinnt. In den vergangenen zehn Jahren hat sich der Fokus im Bereich methacrylischer Materialien weg von den Trägermaterialien hin zur Funktionalisierung, bzw. Derivatisierung bewegt. Zahlreiche Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit dem Aufbau hydrophiler Schichten (*hyperbranching*^[96]) oder der Anwendung der ATRP (*atom transfer radical polymerization*) zur Einführung funktioneller Gruppen. Neben reinen Methacrylaten sind auch Monomergemische zur Erzeugung von Polymerpartikeln mit hydrophilen Eigenschaften geeignet. Häufig wird DVB als versteifender Quervernetzer mit hydrophileren Monomeren wie Triallyltriisocyanurat, Vinylacetat oder Methacrylaten kombiniert, um Partikel mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Tabelle 5 zeigt Forschungsarbeiten, die sich mit derartigen hydrophilen Polymeren beschäftigen.

Tabelle 5: Übersicht über weitere Copolymere mit hydrophilen Eigenschaften.

Jahr und Quelle	Verfahren	Monomere	Porogene	Derivatisierung / Funktionalisierung	d _p / μm	S _s / m^2/g	Verwendung
1999 [108]	Suspensionspolymerisation	GMA, TAIC, DVB	Toluol, <i>n</i> -Heptan	Reaktion mit Diethylamin	10 - 30	70 - 85	IC: Proteine
1999 [106]	Suspensionspolymerisation	HPMA-Cl, HEMA, DVB		Reaktion mit diversen Aminen			IC: Anionen
2006 [146]	Saatverfahren (PS-Saatlatex)	Vinylacetat, DVB	Toluol	Hydrolyse	~ 6	200 - 470	HPLC: RP
2017 [147]	Monolith-Synthese	GMA, DVB	Decanol, THF		-	-	IC: Anionen
2017 [148]	Saatverfahren (PS-Saatlatex)	GMA, DVB	Toluol	Grafting: Polyamidoamin-Dendrimere	5	-	Phenylendiamine

Mit der Veröffentlichung ihrer Arbeit zur sogenannten *hyperbranched*-Funktionalisierung legten POHL und SAINI im Jahr 2008 den Grundstein für die Entwicklung hydrophiler Polymere, die auf gänzlich unpolaren Trägermaterialien wie PS-DVB basieren.^[96] Die Abschirmung des Grundpolymers gelang den Autoren durch elektrostatische Anbindung von Schichten aus Butandioldiglycidylether und Aminen an sulfoniertes PS-DVB. Bis heute wird die „Hydrophilisierung“ unpolarer Polymere untersucht. Neben dem *Hyperbranching* durch elektrostatische Wechselwirkungen ist die Schichtbildung auch durch kovalente Anbindung möglich.^{[4][109]} Zudem existieren Forschungsarbeiten, die das hydrophobe Grundgerüst gezielt durch Oxidation angreifen und durch die Einführung von Epoxygruppen, welche hydrolysierbar sind, eine Erhöhung der Hydrophilie bewirken.^{[5][149]}

Tabelle 6: Überblick über die „Hydrophilisierung“ unpolarer Grundgerüste.

Jahr und Quelle	Polymer	Derivatisierung / Funktionalisierung	Verwendung
2008 [96]	PS-DVB	Sulfonierung Grundpolymer, elektrostatisches <i>Hyperbranching</i> (BDDGE, Amin)	IC: Anionen
2008 [5]	Poly-DVB	Epoxidierung der Doppelbindungen mit MCPBA, Grafting mit Sulfopropylmethacrylat-Telomer (Thiol-terminiert), Hydrolyse verbleibender Epoxide	IC: Kationen
2016 [149]	PS-DVB	Oxidation der Doppelbindungen mit MCPBA, Reaktion mit Dimethylamin	IC: Anionen
2016 [109]	PS-DVB-GMA	Kovalente Anbindung von Schichten aus BDDGE und Methylamin	IC: Anionen
2017 [4]	PS-DVB (aminiert)	Kovalente Anbindung von Schichten aus BDDGE und Methylamin oder Glycin	IC: Anionen

2.7 Funktionalisierungsmethoden für polymere Trägermaterialien

In der Literatur werden unterschiedliche Methoden dargestellt, mit Hilfe derer poröse Polymerpartikel, wie sie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurden, in Anionenaustauscher umgesetzt werden können. Eine Vielzahl dieser Reaktionen wurde 2005 von SVEC für Polymethacrylate^[102] und 2016 von ZATIRAKHA für DVB-EVB-Copolymere, bzw. S-DVB-Copolymere^[11] in Review-Artikeln zusammengefasst. In diesem Abschnitt werden gängige Reaktionstypen vorgestellt und ihre Eignung für unterschiedliche Polymertypen erläutert.

2.7.1 Oberflächenfunktionalisierung

Chemische Reaktionen, die zur Erzeugung funktioneller Gruppen direkt an der Oberfläche des jeweiligen Trägermaterials dienen, können für verschiedene Polymertypen eingesetzt werden.^{[11][102]} Solche Funktionalisierungsmethoden ergeben Austauschermaterialien, bei denen die Polarität des Grundgerüsts einen großen Einfluss auf die chromatographische Trennung hat, da der Austausch der Analyten in unmittelbarer Nähe des Polymers erfolgt. Sekundäre Wechselwirkungen beeinflussen die Ad- und Desorption der Ionen somit sehr stark.

Divinylbenzol-basierte Polymere besitzen außer verbleibenden vinylischen Doppelbindungen meist keine klassischen funktionellen Gruppen, sodass durch eine chemische Reaktion zunächst eine Abgangsgruppe an das Polymer angebracht werden muss. In einem zweiten Schritt kann das Polymer dann an der Position dieser Abgangsgruppe mit einer negativ geladenen Aminofunktionalität versehen werden. Häufig eingesetzte Reaktionen sind hierbei die direkte Chlormethylierung des aromatischen Ringes mit anschließender Aminierung, die FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung oder -Acylierung mit anschließender Aminierung sowie die Nitrierung des Aromaten mit anschließender Reduktion und Quaternisierung der Nitrogruppe.^[11] Von großem Vorteil beim Einsatz der FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung oder -Acylierung ist es, dass durch das Einbringen eines variablen Spacers zwischen Polymer und funktioneller Gruppe der Einfluss von sekundären Wechselwirkungen verringert werden kann. Eine weitere Möglichkeit der Oberflächenfunktionalisierung bietet sich, wenn während der Herstellung des Grundpolymers Vinylbenzylchlorid als zusätzliches Monomer verwendet wird. Durch den im Polymer vorhandenen Halogenrest ist dann eine Substitutionsreaktion möglich.

Methacrylatbasierte Polymere werden in aller Regel so synthetisiert, dass sie von vornherein funktionelle Gruppen besitzen, die geeignet sind, direkte Funktionalisierungen durchzuführen. Dafür werden während der Synthese funktionelle Monomere wie HEMA oder GMA

eingesetzt, wodurch freie Hydroxy- oder Epoxygruppen im Polymer vorhanden sind. Diese funktionellen Gruppen können durch direkte Aminierungen zu schwach oder stark basischen Anionenaustauschern umgesetzt werden (vergl. Abbildung 18). HEMA-Polymere können zudem durch die Umsetzung mit Epichlorhydrin in epoxyhaltige Polymere überführt werden.

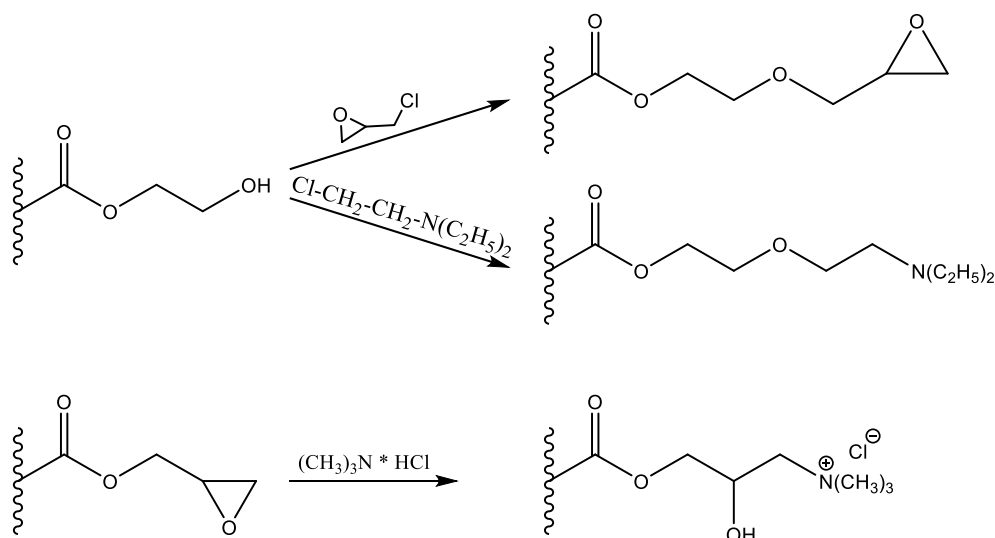


Abbildung 18: Funktionalisierungsmethoden für Methacrylatpolymere. Oben: Umsetzung eines HEMA-Polymers mit Epichlorhydrin und Umsetzung mit DEAE zu einem schwach basischen Austauscher. Unten: Umsetzung eines GMA-Polymers mit einem tertiären Amin zu einem stark basischen Austauscher.

Methacrylate, die frei zugängliche Hydroxygruppen enthalten, können mit Alkandiol diglycidylethern umgesetzt und im Anschluss an der neu eingeführten Epoxyfunktionalität aminiert werden. Der Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit der Einführung variabler Spacer und somit die Vergrößerung des Abstandes zwischen Austauschergruppe und Grundgerüst (vergl. Abbildung 19). Diese Funktionalisierungsmethode kann zudem auch auf andere hydroxygruppenhaltige Polymere, wie bspw. Polyvinylalkohole, angewendet werden.

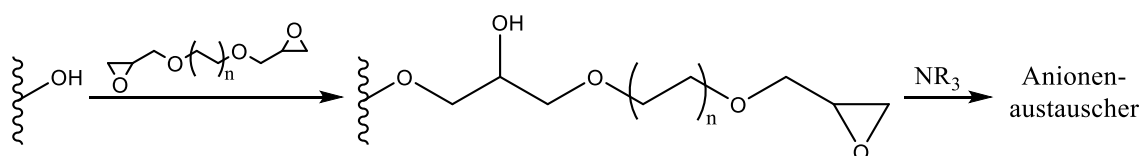


Abbildung 19: Erzeugung eines reaktiven Zwischenproduktes aus einem Polymer mit Hydroxygruppen durch Umsetzung mit Alkandiol diglycidylether; Anschließend: Aminierung.

Methacrylatpolymere, die endständige Halogene enthalten, beispielsweise durch die Verwendung von HPMa-Cl als Monomer, können durch eine nucleophile Substitution mit tertiären Aminen funktionalisiert werden, wie in Abbildung 20 dargestellt wird.

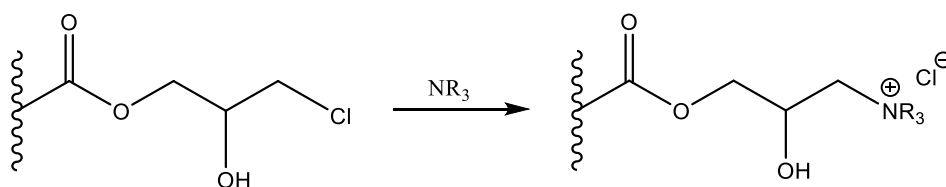


Abbildung 20: Direkte Aminierung eines halogenhaltigen Methacrylatpolymers.

Generell ist bei der Verwendung aller beschriebener Funktionalisierungsmethoden zu beachten, dass die Esterbrücken in Methacrylatpolymeren labil gegenüber Säuren und Basen sind und somit möglicherweise durch die herrschenden Reaktionsbedingungen gespalten werden können. Bei Polymeren, die neben Hydroxyfunktionalitäten auch Halogen- oder Epoxygruppen enthalten, ist zudem als Nebenreaktion eine nachträgliche Quervernetzung möglich.

2.7.2 Pfropfpolymerisation

Als Pfropfpolymerisationen werden solche Funktionalisierungsmethoden bezeichnet, bei denen an bereits vorliegende Polymerpartikel weitere, kettenartige Polymere kovalent angebunden werden.^[11] Dies kann beispielsweise durch freie oder lebende radikalische Reaktionen erfolgen. Durch das Aufpfropfen des zweiten Polymers entstehen Anionenaustauscher mit bürstenartigen Strukturen, welche sich, bedingt durch ihre räumliche Ausbreitung, hauptsächlich auf der äußeren Oberfläche der Partikel und nicht innerhalb der Poren befinden. Je nach Art des Grundgerüsts und der angewendeten Pfropfreaktion sind die erhaltenen Austauscherpolymere in ihren Eigenschaften teilweise vergleichbar mit *Core-Shell-Partikeln*, da nur ihre äußere Schicht für die chromatographische Trennung zur Verfügung steht. Diese Eigenschaft kann dazu führen, dass die Polarität des Grundgerüsts bei durch Pfropfpolymerisation erzeugten Austauschermaterialien einen geringeren Einfluss besitzt, als bei oberflächenfunktionalisierten Materialien.

Voraussetzung für die Durchführung dieser Funktionalisierungsmethode ist das Vorliegen freier Doppelbindungen (freie radikalische Polymerisation) oder geeigneter Initiatorstellen beispielsweise in Form von Halogensubstituenten (lebende radikalische Polymerisation).^[11] Bei der von RASKOP entwickelten und durch KALTZ modifizierten freien radikalischen Pfropfpolymerisation werden Styrolderivate mit Ammoniumfunktionalität als ionische Monomere auf quervernetztes DVB-Polymer aufgebracht.^[150] Hierfür wird neben dem Monomer lediglich ein geeigneter Radikalstarter benötigt. Da auch verschiedene Polymethacrylate verbleibende Doppelbindungen enthalten, sollte die Methode auf Polymerpartikel dieses Typs übertragbar sein. Abbildung 21 zeigt den Ablauf einer freien radikalischen Pfropfpolymerisation.

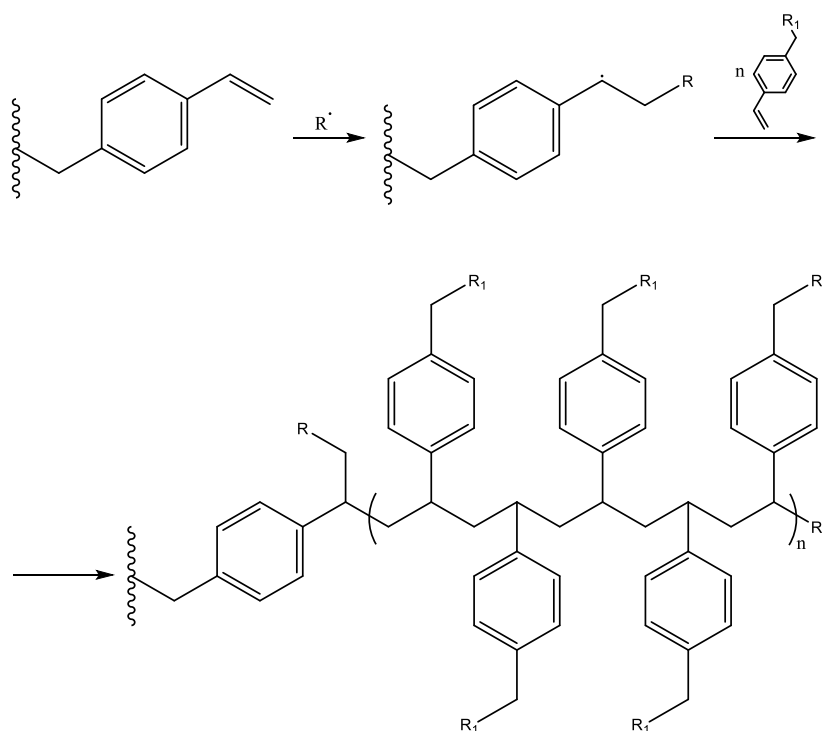


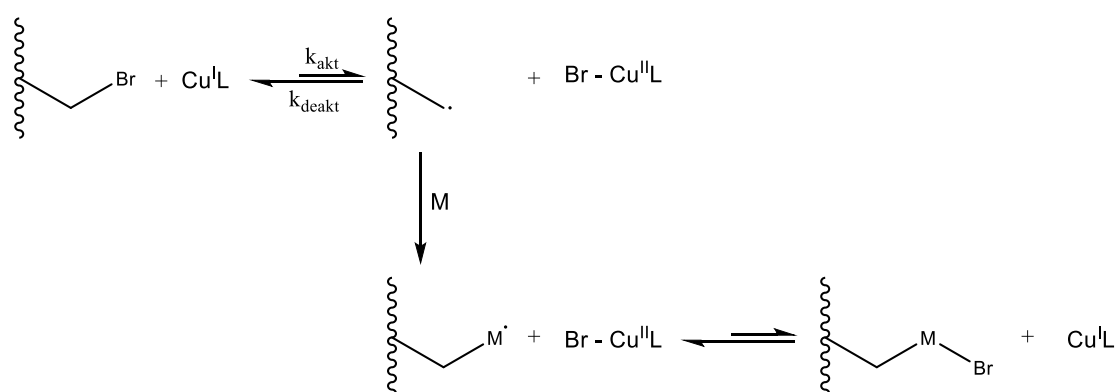
Abbildung 21: Ablauf der Pfropfpolymerisation nach RASKOP und KALTZ an PS-DVB.

Im abgebildeten Fall läuft die Polymerisation nach dem sogenannten *grafting-from*-Mechanismus ab. Ein Initiatorradikal greift eine verbleibende Doppelbindung am Polymer an, sodass in benzyli-scher Position ein Radikal entsteht. Die Polymerisation beginnt somit an der Oberfläche des Polymers. Das erzeugte Radikal kann nun seinerseits mit der vinylischen Doppelbindung ionischer Monomere wie *N*-(Dihydroxyethyl)-*N*-methyl-*N*-(4-vinylbenzyl)-methyl-ammoniumchlorid (VB-DEMA) reagieren, wodurch Ketten funktioneller Gruppen auf das Polymer aufgebracht und Ionenaustauschsäulen erhalten werden. Je nach Art der Reaktionsbedingungen (Hydrophilie des Initiators, Polarität des Lösemittels) kann die Polymerisation auch nach einem *grafting-onto*-Mechanismus ablaufen. Bei diesem werden zunächst Ketten des Monomers in Lösung erzeugt. Diese Homopolymerketten können im Anschluss mit einer aktivierten Doppelbindung des Grundpolymers reagieren.^[151]

Für die Funktionalisierung durch die ATRP müssen auf dem Polymer Initiatorstellen vorhanden sein, häufig kommen hierfür Halogensubstituenten zum Einsatz.^[152] Die Methode lässt sich also auf DVB-Polymere anwenden, wenn diese beispielsweise einen Anteil an 4-Vinylbenzylchlorid (VBC) enthalten. Polymethacrylate, die GMA enthalten, können hydrolysiert und im Anschluss mit Molekülen umgesetzt werden, die Halogensubstituenten enthalten.^[105] Entwickelt wurde der Polymerisationstyp 1995 unabhängig voneinander durch SAWAMOTO^[153] und MATYJASZEWSKI^[154] für die Polymerisation verschiedener Monomere in

Lösung. Die Übertragung des Reaktionssystems auf die Funktionalisierung von Polymeren bringt gegenüber der freien radikalischen Polymerisation den Vorteil, dass die Kettenlänge des aufgepfropften Polymers durch den Schritt des Atomtransfers kontrollierbar ist.^[11] Im Gegensatz zur Pfropfpolymerisation nach KALTZ ist das Reaktionssystem jedoch weitaus komplexer. Neben der bereits erwähnten Initiatorstelle, die am Polymer vorhanden sein muss, wird ein oftmals kostenintensiver Übergangsmetallkatalysator mitsamt einem Liganden benötigt. Abbildung 22 zeigt schematisch den Ablauf von Initiation und Propagation der Kette bei einer ATRP.

Initiation



Propagation

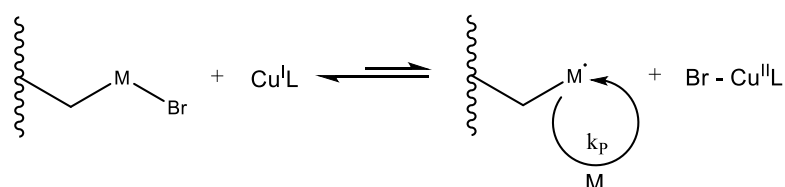


Abbildung 22: Ablauf der ATRP an einem bromidhaltigen Grundpolymer. Nach ^[155].

An der Position der Initiatorstelle am Polymer (hier -Br) wird durch eine reversible Redoxreaktion das reaktive Zentrum in Form eines Radikals erzeugt. Das halogensubstituierte Polymer wird als ruhende Spezies bezeichnet. Mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{akt} durchläuft der Katalysatorkomplex $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}$ eine Ein-Elektron-Oxidation, abstrahiert das Halogenatom am Polymer und geht in seine höhere Oxidationsstufe über ($\text{Br-Cu}^{\text{II}}\text{L}$). Die so gebildete aktive Spezies kann nun mit einem Monermolekül M reagieren. Auch an dieser Stelle liegt nun ein Gleichgewicht zwischen aktiver und ruhender Spezies vor. Beim sich anschließenden Kettenwachstum werden Monermoleküle M mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{p} angelagert, bis es zu einer Verarmung an Monomer kommt. In wenigen Fällen kommt es auch bei der ATRP zu einer Termination der Kette, beispielsweise durch Rekombination und

Disproportionierung. Der lebende Charakter der ATRP und damit die kontrollierbare Kettenlänge entstehen durch die schnelle Initiation und das gleichzeitige Wachstum aller Ketten, bedingt durch den selektiven Schritt des Atomtransfers.^[156] Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ist abhängig von der Katalysatorstruktur (Geschwindigkeit des Übergangs zwischen den beiden Oxidationsstufen) und der Initiatorstruktur (Höhe der benötigten Energie für die homolytische Bindungsspaltung) sowie dem Reaktionsmedium (Polarität und Temperatur), weshalb die Zusammenstellung des Reaktionssystems von großer Bedeutung ist.^[152]

Durch die Auswahl geeigneter Monomere lassen sich mit Hilfe der ATRP unterschiedlichste Materialien wie Anionenaustauschsäulen für Proteintrennungen^{[105][157]} und HILIC-Säulen^[158] herstellen.

2.7.3 *Hyperbranched*-Funktionalisierung

Wie bereits in Abschnitt 2.6 beschrieben, wurde die *hyperbranched*-Funktionalisierung für die Herstellung von Anionenaustauschern im Jahr 2008 von POHL und SAINI veröffentlicht.^[96]

Als *hyperbranched*-Austauscher werden solche Materialien bezeichnet, die sich durch eine stufenweise auf das Trägermaterial aufgebrachte polymere Schicht auszeichnen. In der Regel werden derartige Schichten aus Diepoxiden und Aminen aufgebaut. Im Vergleich zu Säulenmaterialien, die durch Pfropfpolymerisation hergestellt wurden, hat die Polarität des Grundgerüsts bei den *hyperbranched*-Materialien einen noch deutlich geringeren Einfluss auf die chromatographische Trennung. Die den Analyten zugänglichen Austauschergruppen sind durch die Schichtstruktur weiter vom Trägermaterial entfernt, zusätzlich sorgen die durch die Öffnung von Epoxiden entstehenden Hydroxygruppen für eine erhöhte Hydrophilie. Die *hyperbranched*-Funktionalisierung bietet die Möglichkeit, Austauscher mit deutlich höheren Kapazitäten zu erhalten, als es mit anderen Methoden möglich ist. Zudem sind durch Variation der Reaktionsbedingungen (bspw. Anzahl der Reaktionsstufen, Struktur der Diepoxide und Amine) Anpassungen der Selektivität an spezielle Trennprobleme leicht möglich.^[11]

Bei der „klassischen“, elektrostatischen Funktionalisierungsmethode nach POHL und SAINI bildet oberflächensulfoniertes Poly-DVB-EVB die Basis für den Anionenaustauscher. An die geladene Oberfläche der Trägermaterials wird ein kationisches Kondensationspolymer mit Ammoniumfunktionalitäten mittels elektrostatischer Kräfte angebunden. Das nun mit positiven Zentren belegte Grundpolymer wird im Anschluss in beliebig vielen Reaktionszyklen nacheinander jeweils mit einem Diepoxid und einem primären Amin umgesetzt (vergl.

Abbildung 23). Die in den Zwischenschritten entstehenden sekundären Amine werden durch die Umsetzung mit dem Diepoxid zu tertiären Aminen und damit zu Austauscherzentren. Neben 1,4-Butandiol diglycidylether verwenden die Autoren Ethylenglycoldiglycidylether und Glyceroldiglycidylether, als primäres Amin wird Methylamin eingesetzt. Befinden sich Epoxidreste in räumlicher Nähe zueinander, so kann es während des Reaktionsschrittes mit dem primären Amin zur Quervernetzung kommen, die der funktionellen Schicht zu einer erhöhten Stabilität verhilft.^[96] Die eingesetzten Amine und Diepoxide sind strukturell variabel. So wurden beispielsweise Materialien für die Trennung polyvalenter Anionen unter dem Einsatz von Diaminen anstelle von primären Aminen hergestellt.^[159]

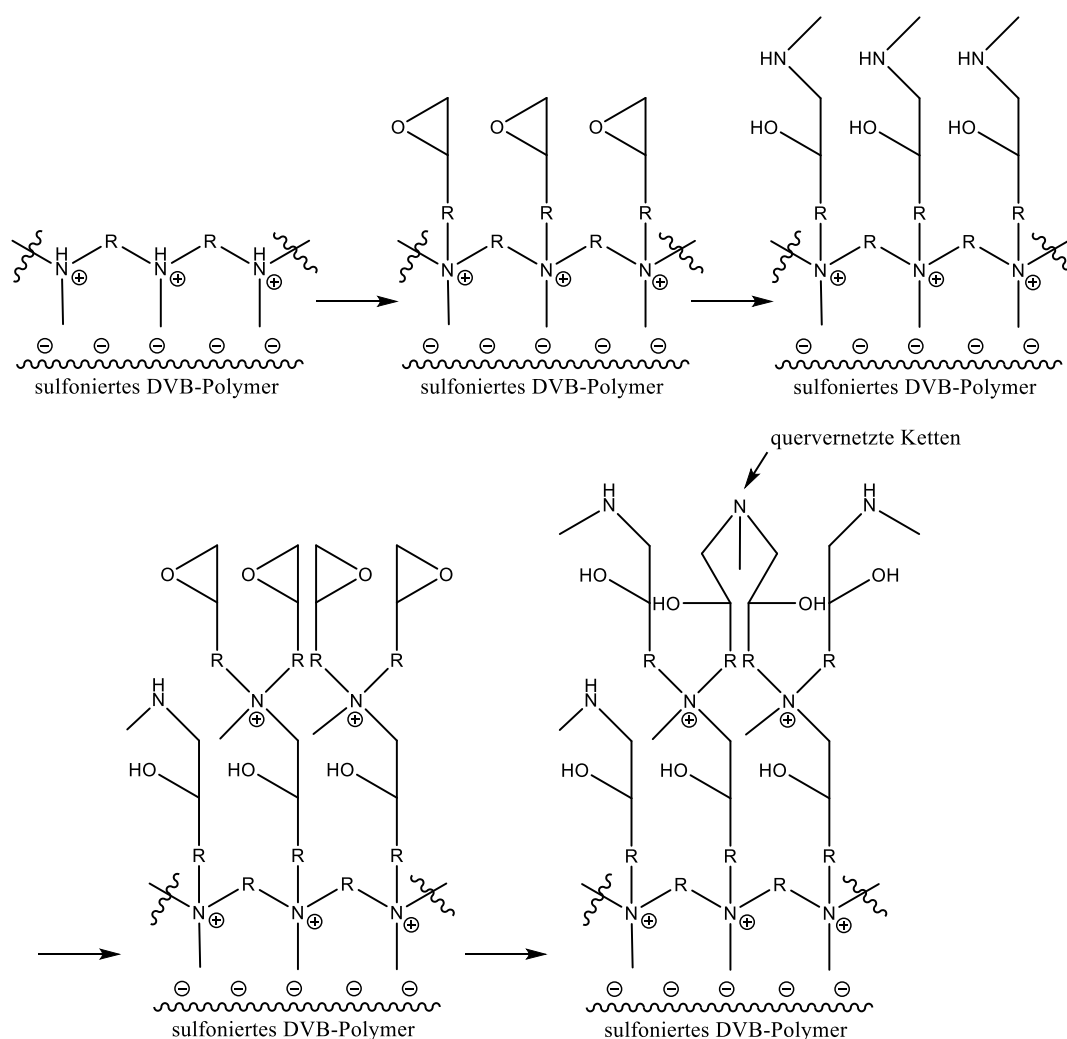


Abbildung 23: Schematische Darstellung der elektrostatischen *hyperbranched*-Funktionalisierung.^[96]

Neben dem *Hyperbranching* durch elektrostatische Wechselwirkungen ist die Ausbildung der polymeren Schicht auch durch kovalente Anbindung an das Grundgerüst möglich. Die Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist das Vorliegen funktioneller Gruppen auf

dem Grundpolymer. Geeignet sind beispielsweise Hydroxy-, Epoxy- und Aminofunktionalitäten, die frei zugänglich für die Reaktionspartner sein müssen.

Polymere auf Basis von Styrol und Divinylbenzol können, wie in Abschnitt 2.7.1 beschrieben, acyliert und im Anschluss reduktiv aminiert werden.^[160] Das so vorbereitete Polymer besitzt nun kovalent angebundene Aminofunktionalitäten, die analog zum beschriebenen elektrostatischen *Hyperbranching* mit Diepoxiden und Aminen zu Anionenaustauschern^{[161][162]} umgesetzt werden können (vergl. Abbildung 23).

Eine weitere Möglichkeit, DVB-EVB-Polymere für das *Hyperbranching* zu aktivieren, ist die Anwendung der Thiol-En-Reaktion, bei der ein Alken (hier eine verbleibende Doppelbindung am Polymer) unter Zuhilfenahme eines Radikalstarters mit einem Thiol (hier Cysteamin) reagiert. Das auf diese Art aminierte Polymer wird im Anschluss mit Butandioldiglycidylether und Methylamin beschichtet und zum Anionenaustauscher umgesetzt.^[163]

Polymethacrylate, die GMA enthalten, können direkt mit Methylamin umgesetzt werden, hydroxygruppenhaltige Methacrylate direkt mit dem Diepoxid. Beide Polymere können im Anschluss mit beliebig vielen Schichten Diepoxid und Amin versehen werden. Um die Vorteile des starren und chemisch sehr stabilen DVB-Grundgerüsts beizubehalten, können DVB-GMA-Copolymere hergestellt werden, die im Anschluss mit der *Hyperbranching*-Methode funktionalisierbar sind.^[109]

Die kovalente *hyperbranched*-Funktionalisierung arbeitet zum Teil mit denselben Reaktanden wie die Oberflächenfunktionalisierung, die für hydroxygruppenhaltige Polymere in Abbildung 19 beschrieben ist. Beide Methoden unterscheiden sich lediglich durch den Umfang der aufgebauten Schicht um das Grundpolymer herum und damit durch den Grad der Abschirmung.

2.7.4 Weitere Funktionalisierungsmethoden

Polymere auf DVB- und Styrolbasis können des Weiteren durch das Agglomerieren von Latexpartikeln auf vollständig sulfonierten oder durch die elektrostatische Anbindung von Polyelektrolyten auf teilweise sulfonierten Oberflächen funktionalisiert werden. Latexaustauscher zeichnen sich durch kurze Diffusionswege der Analyten und damit durch hohe Trenneffizienzen aus. Polyelektrolytische Anionenaustauscher zeigen keine vergleichbar gute Trenneffizienz und sind zudem deutlich weniger stabil.^[11]

2.8 Porosität und Polarität stationärer Phasen

In Abschnitt 2.4.1 wurde bereits angesprochen, dass sowohl die Porosität als auch die Polarität stationärer Phasen in der Flüssigchromatographie einen großen Einfluss auf Parameter wie beispielsweise die Trenneffizienz und die Selektivität ausüben. Dies gilt sowohl für Partikel, welche in der IC eingesetzt werden, als auch für solche, die in der HPLC verwendet werden. Um stationäre Phasen gezielt charakterisieren und ihre Eigenschaften für spezielle Trennprobleme optimieren zu können, ist im Rahmen der Säulenentwicklung eine hinreichend gute Kenntnis dieser Eigenschaften zwingend notwendig. In den folgenden Abschnitten werden daher die Bedeutung und die Methoden zur Ermittlung dieser beiden Kenngrößen erläutert.

2.8.1 Porosität

Der Begriff der Porosität beschreibt das freie innere Volumen und damit auch die innere Oberfläche eines chromatographischen Partikels. Das innere Volumen wird durch unterschiedlich geformte Poren erzeugt, die nach einer IUPAC-Definition^[164] in drei Gruppen klassifiziert werden:

- Makroporen ($\phi_{50} > 50 \text{ nm}$)
- Mesoporen ($\phi_{50}: 2\text{-}50 \text{ nm}$)
- Mikroporen ($\phi_{50} < 2 \text{ nm}$)

Mit den Parametern des mittleren Porendurchmessers ϕ_{50} , des mittleren Porenvolumens $V_{P,s}$ sowie der spezifischen Oberfläche A_S wird die Porosität unterschiedlicher Materialien charakterisiert. Experimentell direkt zugänglich ist lediglich $V_{P,s}$, die beiden anderen Parameter können unter Zuhilfenahme von Näherungswerten für die Porenform berechnet werden. Polymere mit Makro-, Meso- oder Mikroporosität werden auch als permanent poröse Materialien bezeichnet, da Poren dieser Art bereits im nicht benetzten, ungequollenen Zustand durch Quervernetzung fixiert vorliegen. Materialien, deren Porosität erst im benetzten Zustand hervortritt und deren Quellung von der Art und Menge der Flüssigkeit abhängt, weisen eine verborgene Porosität auf und werden daher als gel- oder quellungsporös bezeichnet.^[165] Polymere mit Gelporosität sind für den Einsatz in der Flüssigchromatographie ungeeignet, da sich ihr Volumen in einer gepackten Säule bei einem Eluentenwechsel verändern kann, wodurch Totvolumina entstehen können. Bei permanent porösen Polymeren entscheidet die Porengröße darüber, welche Analyten Zugang zur gesamten inneren Oberfläche haben und welche aufgrund ihrer Größe sterisch gehindert oder aus dem Porenraum ausgeschlossen werden.

Beim Vorhandensein von Mikroporen weisen Partikel eine sehr große Oberfläche auf, jedoch ist diese für die meisten Analyten nicht zugänglich. Durch oberflächennahe Mesoporen wird die Kapazität einer stationären Phase vergrößert, da die spezifische Oberfläche für eine Vielzahl an Analyten erreichbar ist, wobei der Massentransfer nicht verschlechtert wird. Sehr große und tiefe Makroporen sollten für eine gute Trennleistung vermieden werden, da der Massentransfer möglicherweise weniger effizient abläuft.

Erzeugung der Porosität von Polymerpartikeln

Um mit Hilfe einer der in Abschnitt 2.5 vorgestellten, einstufigen Synthesemethoden Polymerpartikel mit permanent porösen Eigenschaften erzeugen zu können, muss es während der Polymerisationsphase zu einer Phasenseparation zwischen der flüssigen Monomerphase und dem entstehenden Polymer kommen. SEIDL^[165] stellte für Styrol-Divinylbenzol-Copolymere drei mögliche Strategien zur Etablierung von Porosität durch die Zugabe porositätserzeugender Substanzen vor:

- Zusatz eines niedermolekularen, inerten Quellungsmittels: Das Porogen, beispielsweise Toluol, ist ein Lösemittel (Solvent) für das wachsende Polymer. Es entstehen eher kleine Porenvolumina (bis zu 0,8 mL/g) bei enger Porengrößenverteilung und spezifische Oberflächen im Bereich zwischen 50 und 500 m²/g.
- Zusatz eines niedermolekularen, inerten Fällungsmittels: Das Porogen, beispielsweise *n*-Butylalkohol, ist kein Lösemittel (Nonsolvent) für das wachsende Polymer. Die entstehenden Porenvolumina sind größer (0,6 - 2,0 mL/g), wodurch geringere Oberflächen erzielt werden (10 - 100 m²/g). Die Porengrößenverteilung ist eher breit.
- Zusatz eines makromolekularen Inertstoffs: Das Porogen bewirkt eine frühe Phasentrennung. Es entstehen kleine Poren mit bis zu 0,5 mL/g bei breiter Porengrößenverteilung. Eingesetzt wird beispielsweise lineares Polystyrol. Je ähnlicher sich polymeres Porogen und wachsendes Copolymer sind, desto geringer ist die porogene Wirkung.

Beim UGELSTAD-Saatverfahren liegt für die Porenbildung des DVB-EVB-Copolymers neben Toluol (Lösemittel für das wachsende Polymer) auch lineares Polystyrol in Form des Saatlates im Reaktionssystem vor. Dieses wirkt auch als Nonsolvent, weshalb nicht nur kleine Poren durch den Einfluss des Toluol, sondern auch große Porenvolumina erzeugt werden.^[166] Der Porenbildungsmechanismus für das *multi-step*-Saatverfahren wurde von VANDERHOFF in Anlehnung an KUN und KUNIN^[15] als zweistufiger Prozess beschrieben.^{[167][168]} Dieser ist mit Einschränkungen zur Trendvorhersage auch auf das UGELSTAD-Verfahren anwendbar.^[13]

Einfluss der Porosität auf die chromatographische Trennung

In der RP-HPLC wird die Retention eines Analyten vergleichsweise gering von der Porosität des eingesetzten Säulenmaterials beeinflusst, wie anhand von Abbildung 24 erkennbar ist. Experimentell wurden die Retentionsfaktoren für Toluol auf unterschiedlichen, kommerziell erhältlichen C18-Säulen ermittelt und diese gegen die spezifischen Oberflächen der Materialien aufgetragen. Ein leichter Trend für die Erhöhung des Retentionsfaktors mit einer vergrößerten Oberfläche ist anhand der Messdaten ableitbar.^[85]

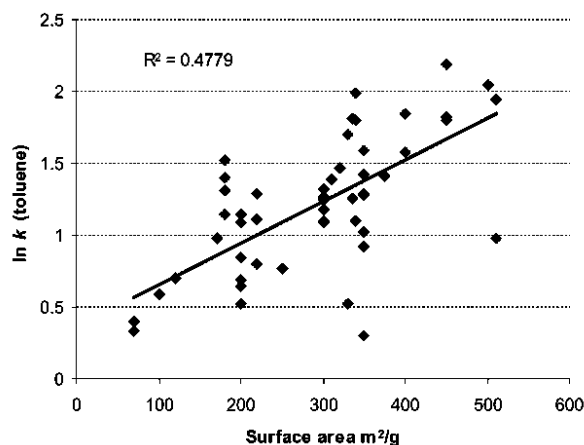


Abbildung 24: Einfluss der spezifischen Oberfläche der stationären Phase in m²/g auf den Retentionsfaktor von Toluol bei identischen Elutionsbedingungen in der RP-HPLC.^[85]

LUNGFIEL zeigte in seiner Arbeit zur Untersuchung der Porosität unterschiedlicher PS-DVB-Materialien eine lineare Abhängigkeit des logarithmierten Retentionsfaktors von Alkylbenzolen von der spezifischen Oberfläche und dem mittleren Porendurchmesser.^[19]

In Bezug auf die Effizienz von RP-Trennungen ist ein stärker ausgeprägter Einfluss ersichtlich. Beim Vergleich von Säulenmaterialien unterschiedlicher Ausführungsformen zeigt sich, dass *Core-Shell*-Partikel, die den Analyten durch den kompakten Kern weniger Möglichkeiten für die Diffusion bieten, eine höhere Trenneffizienz aufweisen. FEKETE beziffert die Verringerung der erreichbaren Bodenhöhe beim Vergleich zweier Säulen derselben Dimension, von denen die eine mit *Core-Shell*-Partikel und die andere mit porösen Partikeln gepackt ist, mit 50%. Zudem können Analytgemische in kürzerer Zeit aufgetrennt werden.^[169] Poröse Partikel sorgen im Vergleich zu *Core-Shell*-Partikeln derselben Größe im chromatographischen Betrieb für deutlich höhere Staudrücke^[170], wodurch die nutzbare Fließgeschwindigkeit und damit die erzielbare Trenneffizienz limitiert werden. NEVEJANS untersuchte verschiedene DVB-Polymere als RP-Materialien und wertete die jeweils mehr oder weniger stark vorhandene Mikroporosität als Ursache für Bandenverbreiterung und Peakasymmetrie.^[171]

Der Einfluss der Porosität auf die chromatographische Trennung in der IC lässt sich hauptsächlich auf die davon abhängige Positionierung der funktionellen Austauscherguppen sowie deren Zugänglichkeit für Analyten zurückführen.

Die Porosität des polymeren Grundgerüsts und die Funktionalisierungsmethode geben vor, an welchen Stellen das Trägermaterial funktionalisiert wird. Dies ist beispielsweise bei Latexaustauschern von Bedeutung. Werden anstelle mikroporöser Materialien makroporöse Grundgerüste mit Poren im Bereich von 200 nm eingesetzt, können Latexsäulen mit erhöhter Kapazität erhalten werden, da die Latexpartikel auch innerhalb der Poren agglomeriert werden. Die Auflösung dieser Säulen ist verbessert, zudem können große Probenvolumina und hochkonzentrierte Proben analysiert werden.^[11] Auch bei anderen Funktionalisierungsmethoden stellt sich die Frage, ob die eingesetzten Reaktanden (bspw. Spacermoleküle, Austauscherguppen, funktionelle Monomere) den im Polymer vorhandenen Porenraum aufgrund ihrer Größe gänzlich nutzen können. Ist der gesamte Porenraum zugänglich, kann eine Anbindung der funktionellen Gruppen, insofern sterisch möglich, auch im gesamten Innenraum des Partikels stattfinden. FÜBLER zeigte, dass eine Erhöhung des Mesoporenanteils auf Kosten der Mikro- und Makroporen zu einer erhöhten Trenneffizienz führt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in den Mikroporen stattfindende Austauschprozesse mit längeren Diffusionswegen einhergehen, wodurch sich der Einfluss des Terms des Massentransfers erhöht.^[172] Ein erhöhtes Porenvolumen führt, unter der Voraussetzung der Zugänglichkeit für die Reaktanden, bei einer Oberflächenfunktionalisierung durch Chlormethylierung und Aminierung zu einer erhöhten Austauschkapazität und damit zu verlängerten Retentionszeiten.^[173]

Charakterisierung von Porosität

Um poröse Kenngrößen stationärer Phasen, wie Porengröße, Porengrößenverteilung, Porenvolumen und spezifische Oberfläche zu ermitteln, können verschiedene Methoden angewendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Porositätseigenschaften der hergestellten Polymere mittels inverser Größenausschlusschromatographie (iSEC) und Gasadsorptionsmessung (N₂-Physisorption) bestimmt. Als weitere Methoden sind die Quecksilberporosimetrie, die sich einer nicht benetzenden Flüssigkeit bedient, und die Immersionskalorimetrie (Einsatz einer benetzenden Flüssigkeit) zu nennen.

Voraussetzung für die Anwendung der iSEC ist, dass mit dem zu untersuchenden Material eine Trennsäule gepackt werden kann. Durch die chromatographische Analyse polymerer Stan-

dards bekannter Molekulargewichte kann dann die Porosität des Materials ermittelt werden. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass die Bestimmung der Poreneigenschaften unter chromatographischen Bedingungen erfolgt. Die porösen Kenngrößen werden somit in dem Zustand erfasst, in dem sie während der Chromatographie vorliegen, da Quell- und Kompressionseffekte einbezogen werden. Zudem kann fast der gesamte Porenbereich von Mikro- bis hin zu Makroporen erfasst und bestimmt werden. Nachteilig ist, dass Annahmen für die Analytmoleküle (i.d.R. Polymere) und die Porengestalt getroffen werden müssen, die teilweise sehr realitätsfern sind. In Bezug auf die Analytmoleküle ist der hydrodynamische Radius r_H von Bedeutung, der sich mit der Molmasse M verknüpfen lässt:

$$r_H = 0,0541 \text{ nm} \cdot \left(\left(\frac{k}{\text{cm}^3/\text{g}} \right) \cdot \left(\frac{M}{\text{g/mol}} \right)^{a+1} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.8-1)$$

Diese Beziehung ergibt sich aus der Verknüpfung der folgenden Definitionen für die Grenzviskosität einer Polymerlösung, $[\eta]$, welche über die MARK-HOUWINK-Gleichung mit der Molmasse verbunden ist, für das hydrodynamische Volumen, V_H , und für den hydrodynamischen Radius:

$$[\eta] = k \cdot \left(\frac{M}{\text{g/mol}} \right)^a \quad (2.8-2)$$

$$V_H = \frac{2}{5N_A} \cdot [\eta] \cdot M \quad (2.8-3)$$

$$r_H = \left(\frac{3}{4\pi} \cdot V_H \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.8-4)$$

Für den hydrodynamischen Radius von Polystyrolen (PS) unterschiedlicher Molmassen gelöst in Tetrahydrofuran (THF) ergibt sich unter Verwendung der in Tabellenwerken gelisteten Werte von k und a anhand Gleichung (2.8-1) folgender Ausdruck:

$$r_H(PS, THF) = 0,012 \text{ nm} \cdot \left(\frac{M}{\text{g/mol}} \right)^{0,575} \quad (2.8-5)$$

Die Auswertung experimentell ermittelter iSEC-Daten basiert auf den Elutionsvolumina V_E der für die Porosimetrie eingesetzten Polymerstandards (vergl. Abschnitt 2.3.3). Die ersten theoretischen Betrachtungen zum Zusammenhang zwischen Elutionsvolumen V_E eines Standards und dem Porenvolumen V_P des zu charakterisierenden Materials erfolgten in den 1960er Jahren von CASASSA^[174]:

$$V_E = V_0 + V_P K \quad (2.8-6)$$

In Gleichung (2.8-6) stellt K einen Verteilungskoeffizienten dar, der von Größe und Art der Polymerstandards, der Größe und Form der Poren im zu charakterisierenden Material, sowie der Wechselwirkungen zwischen Analyt und stationärer Phase abhängig ist. Dieser Verteilungskoeffizient ist also als Maß dafür anzusehen, wie hoch die Wahrscheinlichkeit für das Eindringen eines Analytmoleküls in die Poren der stationären Phase ist. Für die Auswertung chromatographischer Daten zur Berechnung von Porositätskennwerten ist die Ermittlung von K notwendig, was aufgrund unbekannter Porengeometrie und unbekanntem Eindringvermögen nicht trivial ist. Aufgrund dieser Komplexität bei der Bestimmung von K existieren in der Literatur verschiedene Ansätze zur mathematischen Auswertung von iSEC-Daten. Ein zusätzlicher kritischer Punkt im Rahmen der chromatographischen Porosimetrie ist die Verwendung von Polymeren als Standardsubstanzen. Damit die nach Gleichung (2.8-1) ermittelten hydrodynamischen Radien der Analyten nur gering fehlerbehaftet sind, ist eine sehr hohe Monodispersität der eingesetzten Polymere notwendig, wie sie beispielsweise mit der Suspensions- oder Dispersionspolymerisation erreicht werden kann (vergl. Abschnitt 2.5). Da Polymere jedoch immer eine gewisse Molekulargewichtsverteilung aufweisen werden, ist davon auszugehen, dass die berechneten Radien r_H immer zu einem gewissen Maße von der Realität abweichen werden. Es existieren unterschiedliche Möglichkeiten, die Molmassen von Polymeren zu beschreiben. Häufig werden hierfür das Zahlenmittel M_n und das Gewichtsmittel M_w verwendet.^[113] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Polystyrolstandards eingesetzt, die vom Hersteller über das Gewichtsmittel charakterisiert wurden. Aufgrund der beschriebenen Problematik in Bezug auf notwendigerweise zu treffende Annahmen sind chromatographisch bestimmte Porositätseigenschaften als relative Kenngrößen zu betrachten, die nur mit unter denselben Bedingungen ermittelten Werten vergleichbar sind.

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst die von HALÁSZ entwickelte Methode zur Berechnung der Porositätskenngrößen anhand von iSEC-Daten angewandt.^{[175][176][177]} Die Berechnungen erfolgen unter den stark vereinfachten Annahmen, dass alle Poren gleichförmig und meist zylindrisch, dass die Knäuel der Polymerstandards sphärisch sind und dass keine Wechselwirkungen zwischen Analyt und stationärer Phase vorliegen. Anhand dieser Annahmen wurde der folgende Zusammenhang für K aufgestellt, wobei Φ den Durchmesser des Analytmoleküls wiedergibt:

$$K(r_H, r_P) = \begin{cases} 1, & \Phi < 2r_P \\ 0, & \Phi \geq 2r_P \end{cases} \quad (2.8-7)$$

Nach Gleichung (2.8-7) steht allen Polymeren, die kleiner sind als der Porenradius, der gesamte Porenraum zur Verfügung ($K=1$), während die Polymere, die größer sind, gänzlich ausgeschlossen werden ($K=0$). Die Autoren ermittelten einen empirischen Zusammenhang zwischen den Molekulargewichten der eingesetzten Polystyrolstandards, M_W , und dem sogenannten Ausschlusswert ϕ , der den Porendurchmesser repräsentiert:

$$M_W = 0,225 \cdot \phi^{1,7} \text{ bzw. } \phi = 0,065 \cdot M_W^{0,59} \quad (2.8-8)$$

Für diese Ermittlung wurden Polystyrolstandards unterschiedlicher Molekulargewichte, Dichlormethan oder Tetrahydrofuran als Laufmittel und Benzol als willkürlich gewähltem Marker für die Ausschlussgrenze verwendet. Die so erhaltenen Ausschlusswerte, bzw. Porendurchmesser, sind im Vergleich zu den Knäueldurchmessern der zugrundeliegenden Polymerstandards um einen Faktor von etwa 2,5 erhöht, was HALÁSZ et. al mit sterischen Ausschlusseffekten begründen.

Durch die Auftragung der Rückstandssumme R gegen den Logarithmus von ϕ wird die Rückstandssummenverteilung erhalten, welche bei einer monodispersen Porenverteilung eine Gerade darstellt. Die Werte von R werden anhand der Elutionsvolumina berechnet:

$$R = 100 \cdot \frac{V_E - V_0}{V_P} \quad \text{mit} \quad V_P = V_E(M_W = \min) - V_E(M_W = \max) \quad (2.8-9)$$

Bei $R=50\%$ kann der mittlere Porendurchmesser ϕ_{50} abgelesen werden. Mithilfe dieses Wertes und des spezifischen Porenvolumens $V_{P,S}$, welches sich aus V_P und der für die Säule eingesetzten Masse m ergibt, lässt sich die spezifische Oberfläche des Materials berechnen:

$$A_S = \frac{4000 \cdot V_{P,S}}{\phi_{50}} \quad (2.8-10)$$

Die von HALÁSZ entwickelte Methode eignet sich für hydrophobe Materialien. Durch Anpassung der Polarität der Standards und des Laufmittels können jedoch auch hydrophile Materialien untersucht werden. Als Standards werden dann beispielsweise Dextrane genutzt.^[178] Aufgrund der unkompliziert durchführbaren Berechnungen, die ohne eine spezielle Software auskommen, ist die vorgestellte Methode gut einsetzbar, wenn Polymere ohne größeren Mess- und Berechnungsaufwand untereinander qualitativ verglichen werden sollen.

Da das von HALÁSZ angenommene, stark vereinfachte Modell für K nach KNOX und SCOTT^[179] fehlerbehaftet ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Auswertung der iSEC-Daten zusätzlich auf die molekular-statistische Methode nach GORBUNOV^[180] zurückgegriffen. Die Herangehensweise dieser Methode basiert auf der von CASASSA et. al

beschriebenen Theorie der makromolekularen Größenausschlusschromatographie.^[174] Für die Auswertung der iSEC-Daten nach GORBUNOV erfolgt eine veränderte Betrachtung des Verteilungskoeffizienten K : die Knäuel der Polymerstandards sind in einer verzerrten Form in der Lage, in Porenräume einzudringen, die kleiner sind als ihr hydrodynamischer Radius^{[174][180]}, wodurch K für große Polymere nicht mehr gleich Null ist, wie von HALÁSZ angenommen wurde. Für die transversale, oberflächenbasierte Porengröße, die im Falle von zylindrischen Poren dem Porenradius entspricht, wird durch Kombination des Porenvolumens V und der Porenoberfläche S der Parameter R_S definiert:

$$R_S = \frac{2V_P}{S_P} \quad (2.8-11)$$

Die Definition des Verteilungskoeffizienten K_r für zylindrische Poren wird der Theorie von CASASSA entnommen, wobei r dem Gyrationradius der Polymerstandards und $f_v(R)$ der Porengrößenverteilung entspricht:

$$K_r = V_P^{-1} \int_0^\infty K_0(r/R) \cdot f_v(R) \cdot dR \quad (2.8-12)$$

$$K_0(r/R) = \sum_{m=1}^\infty 4(\beta_m)^{-2} \cdot \exp[-(\beta_m \cdot r/R)^2] \quad (2.8-13)$$

β_m ist definiert als die m -te Wurzel der Besselfunktion, der Gyrationradius r_G ist in Tabellenwerken zu finden und ebenso wie der hydrodynamische Radius mit der Molmasse der Polymere verknüpft:

$$r_G = K \cdot M^\alpha \quad (2.8-14)$$

Für die Berechnung der Porositätskennzahlen nach GORBUNOV durch eine BASIC Software wird die benötigte Funktion der Porengrößenverteilung $f_v(R)$ in Form einer logarithmischen Normalverteilung ausgedrückt.^[180] Die zur Anwendung dieser Funktion benötigten Parameter U (Standardabweichung der Porengrößenverteilung) und R_S werden über ein Iterationsverfahren angeglichen, bis sich die Kurve der theoretischen Werte von K maximal mit der Kurve der experimentell ermittelten Werte von K deckt. Durch Einsetzen der erhaltenen Werte von R_S und U in die Funktion $f_v(R)$ wird die Porengrößenverteilung erhalten, wodurch es möglich ist, den Verteilungskoeffizienten K zu berechnen. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Software *PSS PoroCheck* berechnet auf Basis der hier beschriebenen theoretischen Hintergründe die Porendimension, die Porengrößenverteilung sowie die Oberfläche der chromatographisch untersuchten Polymere.

Auch solche Messdaten, die durch die Sorption von gasförmigem Stickstoff im Porenraum von Polymeren ermittelt werden, werden zur Bestimmung von Poreneigenschaften verwendet. Die Stickstoffsorption bedient sich zur Berechnung oftmals der BET-Methode, die auf Arbeiten von BRUNAUER, EMMET und TELLER^[181] basiert, und der BJH-Methode, die auf Forschungen von BARRETT, JOYNER und HALENDA^[182] basiert.

Experimentell beruht die Methode auf der Sorption eines Gases, bspw. Stickstoff, an dem festen Substrat, hier dem Polymer, bei konstanter Temperatur. Oftmals wird nach dem statisch volumetrischen Prinzip gearbeitet. Dabei wird die zu untersuchende Probe zunächst bis auf eine Temperatur von -196 °C abgekühlt und anschließend das zu adsorbierende Gas aus einem Gefäß mit bekanntem Volumen schrittweise in die Probekammer dosiert. Als Messergebnis wird der Druckabfall erhalten, durch den die adsorbierte Stickstoffmenge zugänglich ist. Abhängig von der Temperatur, dem Druck, der Konzentration des nicht-adsorbierten Gases im System und der adsorbierten Menge bildet sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Ad- und Desorption aus. Im beschriebenen System läuft die sogenannte Physisorption ab, bei der die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Adsorbat (Stickstoff) und Adsorbens (Polymer) eher schwach ausgeprägt ist (beispielweise VAN-DER-WAALS-Kräfte). Nach der Ausbildung einer Monolage können sich, im Gegensatz zur Chemisorption, auf dieser ersten Schicht deshalb weitere Schichten ausbilden, bis es schließlich zur Kondensation kommt.

Die erhaltenen Messwerte werden häufig als Isothermen dargestellt (vergl. Abbildung 25).

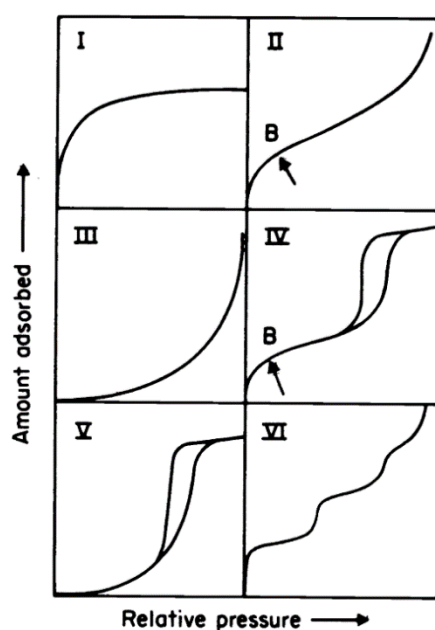


Abbildung 25: Typische Adsorptionsisothermen nach der IUPAC-Klassifizierung.^[164]

Für die Isothermen wird die adsorbierte Gasmenge n gegen den Relativdruck p/p_0 aufgetragen, wobei p dem Druck entspricht, bei dem sich das dynamische Ad- und Desorptionsgleichgewicht einstellt und p_0 dem Sättigungsdampfdruck des Gases. Die Typ-I-Isotherme (LANGMUIR-Isotherme) wird bei klassischer Monolagenadsorption an mikroporösen Materialien erhalten. Die Typ-II-Isotherme (BET-Isotherme) ist charakteristisch für die Multilagenadsorption bei nicht-porösen und makroporösen Materialien. Der Punkt B markiert die Stelle, an der die Monolage ausgebildet ist und die Anlagerung weiterer Schichten beginnt. Isothermen des Typs III sind selten und werden bei Materialien analog zu Typ II erhalten, wenn die Wechselwirkungen zwischen Gas und Oberfläche sehr schwach sind. Isothermen der Typen IV und V zeigen sich bei vielen mesoporösen Materialien, wobei Typ IV häufig vorkommt und Typ V eher ungewöhnlich ist. Typ IV zeigt den gleichen Beginn wie Typ II, es erfolgt eine Monolagenausbildung bis zum Punkt B. Im weiteren Verlauf, im Multilagenbereich der Physisorption, zeigen sowohl Typ IV als auch Typ V eine Hysteresekurve, die mit Kapillarkondensation in den Poren einhergeht. Ursächlich für das Auftreten der Hysterese ist, dass die Kontaktflächen zwischen Gasphase und adsorbierter Phase während Ad- und Desorption unterschiedlich sind. Isothermen des Typs VI werden sehr selten erhalten, sie treten bei der schrittweisen Multilagenadsorption an nicht-porösen Oberflächen auf.

Anhand der BET-Methode kann mit folgender Formel aus den experimentell ermittelten Daten die spezifische Oberfläche der Polymere, A_s , berechnet werden:^[181]

$$A_s = \frac{N_A \cdot a_m \cdot n_m^a}{m_s} \quad (2.8-15)$$

Hierbei ist N_A die AVOGADRO-Konstante, a_m stellt die Fläche dar, die das adsorbierte Gas benötigt ($0,162 \text{ nm}^2$ für N_2), n_m gibt die Monolagenkapazität des Gases wieder und m_s die eingesetzte Menge des Polymers. Zur Berechnung wird die linearisierte BET-Gleichung mit n^a als Menge des adsorbierten Gases bei einem relativen Druck von p/p^0 verwendet:

$$\frac{p}{n^a \cdot (p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \frac{(C - 1)}{n_m^a \cdot C} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (2.8-16)$$

Mit dem Achsenabschnitt und der Steigung dieser Gleichung wird die Monolagenkapazität n_m berechnet, die zur finalen Berechnung der Oberfläche nach Gleichung (2.8-15) benötigt wird.

In der Realität treten bei sehr hohen und sehr niedrigen Relativdrücken starke Abweichungen zwischen der BET-Isotherme und der gemessenen Sorptionsisotherme auf. Der Grund dafür ist, dass bei der Ableitung der BET-Funktion stark vereinfachte Annahmen getroffen werden.

Unter anderem wird eine energetisch homogene Oberfläche vorausgesetzt. Zudem wird angenommen, dass keine Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen vorhanden sind und dass eine konstante Stöchiometrie zwischen adsorbierenden Molekülen und Adsorptionsplätzen vorliegt. Die BET-Auswertung kann daher nur in einem stark begrenzten Bereich angewendet werden. BRUNAUER, EMMET und TELLER^[181] definierten den Gültigkeitsbereich für Relativdrücke zwischen 0,05 und 0,35 p/p^0 . Problematisch bei der Bestimmung der Oberfläche mittels Gassorption ist, dass Mikroporen möglicherweise durch Syntheserückstände wie Monomer und Lösemittel gefüllt und dem Gas damit nicht zugänglich sind. Gängige Trocknungsvorgänge sind aufgrund der hohen Energien nicht unbedingt in der Lage, diese Rückstände zu entfernen. Das Entfernen durch sehr hohes Vakuum und sehr hohe Temperaturen über einige Stunden hinweg würde die Struktur des Polymers jedoch beschädigen und verändern, weshalb die innere Oberfläche eines Polymers, die durch Mikroporosität entsteht, mit der BET-Methode nicht unbedingt erfasst werden kann.^[171]

Anhand der BJH-Methode^[182] kann mit folgender Formel aus den experimentell ermittelten Sorptionsdaten der mittlere Porendurchmesser der Polymere, d_p , ermittelt werden:

$$d_p = 4 \frac{\sum \Delta V_P}{\sum \Delta S_P} \quad \text{mit} \quad \Delta V_P = \Delta V_K \left(\frac{r_p}{r_K} \right) \quad \text{und} \quad \Delta S_P = \frac{2\Delta V_P}{r_P} \quad (2.8-17)$$

Zur BJH-Berechnung werden die Messwerte der Desorptionsisotherme verwendet. V_P entspricht dem spezifischen Volumen, welches durch das KELVIN-Volumen V_K , den Porenradius r_P und den KELVIN-Radius r_K zugänglich ist. S_P entspricht der spezifischen Oberfläche, die aus dem spezifischen Volumen und dem Porenradius berechnet wird. Der Porenradius setzt sich additiv aus dem KELVIN-Radius, der über die KELVIN-Gleichung ermittelt wird, und der Schichtdicke der adsorbierten Schicht t_D , die empirisch abgeschätzt wird^[183], zusammen.^[184]

Für die Beschreibung von Mesoporen (2 - 50 nm), wie sie in Polymeren für die Chromatographie häufig vorkommen, ist die BET-Methode gut geeignet. Der entscheidende Faktor ist, wie genau die bei steigendem Porendurchmesser geringer werdende Differenz zwischen p und p_0 bestimmt werden kann. Für Makroporen, bei denen die Differenz sehr gering ist, lässt sich die Methode daher nicht anwenden. In Mikroporen bilden sich Mikrofluide aus, weshalb auch diese nicht bestimmbar sind.

2.8.2 Polarität

Mit dem Begriff der Polarität werden in der Chromatographie die hydrophilen, bzw. die hydrophoben Eigenschaften einer stationären Phase beschrieben.

Als chemisch-physikalische Definition wird der Ausdruck für solche Verbindungen, die durch Ladungsverschiebung elektrisch nicht neutral sind, verwendet. Das elektrische Dipolmoment dient dabei als quantitatives Maß für die Polarität. Im chromatographischen Sinne wird „Polarität“ als relative Beschreibung eines Säulenmaterials im Vergleich zum Medium Wasser verwendet. Der Wortherkunft nach sind Materialien, welche Wasser lieben, als hydrophil zu bezeichnen, während Materialien, die Wasser meiden, hydrophob sind. Da Wasser mit einem elektrischen Dipolmoment von 2,4 bis 3,0 D^[185] ein polares Lösemittel ist, werden Säulen, die sich gut durch Wasser benetzen lassen, als polare oder hydrophile Säulen klassifiziert. Kommerziell werden sowohl der Überbegriff „Polarität“, als auch die Unterscheidungen „Hydrophobie“ und „Hydrophilie“ verwendet. Die Firma DIONEX beispielsweise teilt ihre IC-Säulen qualitativ nach der Hydrophobizität ein^[186], obwohl in der Literatur der Begriff Hydrophilie geläufiger ist.^[103] Im Bereich der RP-HPLC wird zur Klassifizierung von Säulen von Hydrophobizität gesprochen.^{[42][187]}

Steuerung der Polarität von Polymerpartikeln

Die hydrophilen, bzw. hydrophoben Eigenschaften chromatographischer Säulen können mit Hilfe von vier Stellschrauben gesteuert werden (vergl. Abschnitte 2.4.3, 2.6 und 2.7).

Durch die Auswahl passender Monomere kann die Polarität des Grundgerüsts direkt während der Synthese eingestellt werden. Sich anschließende Derivatisierungsreaktionen, wie bspw. Epoxidöffnungen, lassen Veränderungen am bereits fertigen Polymer zu. Durch die Funktionalisierungsmethode (bspw. Einfügen von Spacern, Latex-Funktionalisierung) können hydrophile oder hydrophobe Gruppen eingefügt und auch die Polarität des Trägermaterials abgeschirmt werden. Bei der Herstellung von IC-Säulen besteht die Möglichkeit, unpolare Austauschergruppen wie TMA oder polare Gruppen wie TEA einzusetzen.

Einfluss der Polarität auf die chromatographische Trennung

Wie zuvor bereits erwähnt wurde, tragen sowohl das Grundgerüst als auch die funktionelle Gruppe zur Gesamtpolarität einer chromatographischen Säule bei. Die Polarität beeinflusst die Retention von Analyten nicht nur bezüglich der Retentionszeiten und somit der Selektivitäten, sondern auch bezüglich der erzielbaren Peakformen.^{[188][189]}

In der RP-HPLC sind hydrophobe, elektrostatische, π - π - und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie sterische Hinderung die Hauptakteure bei der Retention von Analyten.^[42] Ihr Einfluss ist je nach mobiler und stationärer Phase unterschiedlich stark ausgeprägt. Generell kann

jedoch gesagt werden, dass unpolare Analyten auf unpolaren (hydrophoben) stationären Phasen stärker retardiert werden, als polare Verbindungen.

In der Ionenaustauschchromatographie kommen zum Hauptakteur, der elektrostatischen Wechselwirkung, weitere Mechanismen hinzu, die häufig als „sekundäre“ Wechselwirkungen zusammengefasst werden.^[190] Diese sekundären Einflüsse sind nicht-ionischer Natur und entstehen in der Regel durch die Eigenschaften des Grundpolymers der verwendeten Säule. Die Arten an Wechselwirkungen sind im Allgemeinen dieselben wie in der RP-HPLC (siehe oben), durch die geladenen Analyten kommen noch die spezifischen Anionen- π -Wechselwirkungen^[191] hinzu. Da hydrophobe Säulen in der IC häufig auf Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren basieren, werden unter den sekundären Wechselwirkungen, die durch Hydrophobizität entstehen, meist sowohl die hydrophoben als auch die Anionen- π -Wechselwirkungen zusammengefasst. Die Polarität eines Säulenmaterials wirkt sich auf unterschiedliche Anionen unterschiedlich stark aus. Im Rahmen dieser Arbeit werden die folgenden sieben Ionen, im Bereich der kommerziellen IC als „Standardanionen“ bezeichnet, zur Charakterisierung der Säulenmaterialien verwendet: Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Sulfat und Phosphat. Zusätzlich wird die Retention des Oxohalogenids Bromat betrachtet, welches, wie in der Einleitung beschrieben, aufgrund seiner toxischen Eigenschaften von großer Bedeutung in der Trinkwasseranalytik ist.^[7] Bestimmte physikalisch-chemische Eigenschaften beeinflussen die Retention der Analyten (vergl. Tabelle 7 und Abschnitt 2.3.2.3).

Tabelle 7: Physikalische Kenngrößen der verwendeten Analyten.

Analyt	Ionenradius r / pm ^[192]	Hydratationsenthalpie ΔH_{Hyd} / kJ/mol ^[193]	Polarisierbarkeit α_{aq} ^[194]
F ⁻	124	-515	1,144
Cl ⁻	180	-381	3,253
NO ₂ ⁻	179	-405	-
Br ⁻	189	-347	4,748
NO ₃ ⁻	177	-314	4,049
SO ₄ ²⁻	242	-1059	4,432
PO ₄ ³⁻	-	-	-
BrO ₃ ⁻	-	-349	-

Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass sich die Selektivität von IC-Trennungen mit der Variation der Polarität von Säulen verändert, da polarisierbare Anionen eine verstärkte Affinität zu hydrophoberen Oberflächen zeigen.^[103] Anionen mit eher geringen Hydratationsenthalpien ΔH_{Hyd} werden auf hydrophilen Säulenmaterialien weniger stark retardiert, als auf hydrophoben.^[195] Bei pfropfpolymerisierten Anionenaustauschern mit hydrophobem Grundgerüst kann das Phänomen auftreten, dass in der Nähe der Oberfläche lokalisierte Austauschergruppen weniger stark hydratisiert werden, als solche, die am Ende der Kette sitzen. Dieser Effekt ist durch die Polaritätsunterschiede zwischen Polymer und Austauschergruppe bedingt und führt zu asymmetrischen Peaks.^[64] Der Einsatz hydrophiler Polymere führt hier zu einer Angleichung der Polaritäten und kann zu verbesserten Peakformen bei gepfropften Austauschern beitragen. Generell sinkt die Affinität polarisierbarer Anionen zu Austauschergruppen durch eine verstärkte Hydratisierung auch bei den anderen Funktionalisierungsmethoden, weshalb die Trenneffizienz durch den Einsatz hydrophiler Polymere steigerbar ist.^[196] Fluorid wird auf kommerziellen, hydrophoben PS-DVB-Säulen, welche oberflächennah funktionalisiert wurden, häufig nicht hinreichend vom Totvolumen getrennt.^[11] Hydrophilere Säulen dagegen, die auf Polymethacrylaten oder Polyvinylalkoholen basieren, sind dazu oftmals in der Lage^[103], häufig in Verbindung mit einer hydrophilen Austauschergruppe.^[64] Als kleines Ion wird Fluorid so stark hydratisiert, dass die Trennsäule im Betrieb einen hohen Wassergehalt aufweisen muss, damit der Analyt vom Wassersignal getrennt werden kann.^[64] Hydrophilere Säulen zeigen diese gewünschte Eigenschaft häufig, da sie beispielsweise durch funktionelle Gruppen im Trägermaterial oder durch Hydroxysubstituenten an den Austauschergruppen in der Lage sind, Wasserstoffbrückenbindungen mit dem wässrigen Eluenten auszubilden.^{[197][75]} Das Wasseradsorptionsverhalten von Ionenaustauschern kann anhand von Adsorptionsisothermen und NMR-Experimenten betrachtet werden. In den NMR-Spektren der Austauschermaterialien treten zwei Peaks auf, von denen der eine von Wassermolekülen in der Bulkphase und der zweite von Wassermolekülen innerhalb der Polymermatrix hervorgerufen wird.^{[198][199]} Zur quantitative Bewertung der Wasseradsorption kann die Bestimmung von Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Wasseraktivitäten a_w erfolgen, wobei die Zahl der adsorbierten Wassermoleküle n_w bei gegebenen Aktivitäten erhalten wird.^{[200][201]} Das Ausmaß der Wasseradsorption eines Ionenaustauschers hängt von den Ionen im wässrigen Elektrolytssystem ab, welches als Eluent in der IC eingesetzt wird, sowie von den ionischen funktionellen Gruppen.^[202] Die mathematische Auswertung der Daten kann beispielsweise mit den Methoden nach BRUNAUER, EMMET, TELLER (BET) oder nach D'ARCY

und WATT erfolgen.^[203] Für die Charakterisierung von RP-Materialien wird die Methode der Lösemittelanreicherung in Form von *excess adsorption isotherms*^[204] eingesetzt, welche auf die Ermittlung von Wasseradsorption aus binären Systemen übertragbar sein sollte.

Bromid und Nitrat als polarisierbare Anionen gehen sekundäre Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial ein, wodurch gemischte Retentionsmechanismen vorliegen.^{[100][188]} Unter der Verwendung hydrophober Säulen werden solche Analyten sehr stark retardiert^[188] und es kommt zur Entstehung asymmetrischer Peaks^[64], worunter die Trenneffizienz leidet. Eine erhöhte Hydrophilie wird für eine Verbesserung der Peakformen der polarisierbaren Anionen verantwortlich gemacht.^[103] Die Erhöhung der Hydrophilie ist jedoch nur bedingt möglich, da ab einem gewissen Punkt eine Trennung beider Ionen nicht mehr erreicht werden kann.^[103]

Oxohalogenide wie Chlorat und Bromat coeluieren oft mit Standardanionen, wodurch besonders deren Spurennachweis schwierig werden kann. Bei dem Analyten Bromat liegt beispielsweise ein Auflösungsproblem mit Chlorid vor, welches durch die Verwendung hydrophiler Säulen umgangen werden kann.^[11]

Nach KALTZ und TRIPP sollte Chlorid im Vergleich zu den polarisierbaren Anionen hauptsächlich durch einen Austauschmechanismus retardiert werden, da es kaum polarisierbar ist und durch seine Hydrathülle nicht dazu neigen sollte, sekundäre Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial einzugehen.^{[151][205]} Daher kann dieser Analyt im Rahmen der Datenauswertung gut als Bezugspunkt zur Bestimmung der relativen Retention herangezogen werden.

Charakterisierung von Polarität

Die Polarität von Säulen für die RP-HPLC kann anhand verschiedener Methoden charakterisiert werden.^{[20][21][42][22][187][206][207][208][209]} Da solche stationären Phasen immer einen mehr oder minder unpolaren Charakter haben, wird in der Literatur in der Regel von „Hydrophobizität“ gesprochen. Die Methoden werden in angepasster Form zum Teil bereits auch zur Beschreibung von IC-Säulen genutzt.^[186] Im Rahmen dieser Arbeit sollen die vorgestellten Verfahren zum einen direkt auf ausgewählte, nicht funktionalisierte Polymere angewendet werden, um im Anschluss Korrelationen zwischen der Polarität des Grundgerüsts und der finalen IC-Säule zu finden, und zum anderen auf ausgewählte Austauschersäulen selbst.

Eluentselektivität: Der hinreichend literaturbekannte und von SCHOENMAKERS^{[20][21]} für die Vorhersage von Retentionszeiten vorgestellte Zusammenhang zwischen Retentionsfaktor k' und Eluentzusammensetzung kann zur Beschreibung der Polarität einer Säule herangezogen werden. Aus einer Vielzahl mathematischer Funktionen werden am häufigsten das

quadratisch exponentielle Modell (Gleichung (2.8-18)) oder das linear exponentielle Modell (Gleichung (2.8-19)) herangezogen, da sie wenig komplex sind und gleichzeitig gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten liefern.

$$\log k' = A + B\varphi + C\varphi^2 \quad (2.8-18)$$

$$\log k' = A + B\varphi \quad (2.8-19)$$

In Gleichung (2.8-18) gibt φ den Anteil des organischen Lösemittels im Eluenten wieder. Anhand der Auftragung von $\log k'$ gegen φ aus experimentellen Daten können die Faktoren A (Achsenabschnitt bei $\varphi=0$, $\log k'_w$) und B (Steigung der Geraden, $-S$) bestimmt werden. Praktische Anwendung findet oftmals die empirische Gleichung (2.8-20) mit k'_w als extrapoliertem Retentionsfaktor in reinem Wasser und S als Konstante für das Lösemittel.^[49]

$$\log k' = \log k'_w - S\varphi \quad (2.8-20)$$

Die Steigung der Geraden, die in der Praxis negativ ist, kann als quantitatives Maß für die Empfindlichkeit einer Trennung gegenüber der Eluentzusammensetzung genutzt werden. Wird die Methode zur Auswertung experimenteller Daten von Trennungen gleicher Analyten auf unterschiedlichen Säulen verwendet, so sind Aussagen über die Polarität der Materialien möglich. Eine Erhöhung des Betrags von $-S\varphi$ im Vergleich zu einer Referenzsäule beim Einsatz einer mutmaßlich hydrophileren Säule dient dann als Bestätigung, dass tatsächlich eine veränderte Polarität vorliegt.

Methylenselektivität: JANDERA stellte den linearen Zusammenhang zwischen Retentionsfaktor k' und Anzahl der Kohlenstoffatome n_C einer homologen Reihe von Analyten für die Vorhersage von Retentionszeiten vor.^{[207][209]} Das beschriebene Modell hat einen eher empirischen denn theoretischen Charakter, wird jedoch aufgrund seiner mathematischen Einfachheit und guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten oftmals eingesetzt. Nach einem Retentionsmodell, basierend auf Retentionsindices I_x , besteht folgender mathematischer Zusammenhang zwischen k' , der freien Enthalpie des Phasenübergangs zwischen mobiler und stationärer Phase ΔG und dem Logarithmus der Eluentzusammensetzung $\log \varphi$:^[209]

$$\log k' = \log \varphi - \frac{\Delta G}{2,3 \cdot RT} \quad (2.8-21)$$

Die GIBBS-Energie ist in diesem Modell abhängig vom molaren Volumen V_x und den Retentionsindices I_x , sodass sich über die Inkremente ΔI und ΔV folgende quadratisch exponentielle Abhängigkeit des Retentionsfaktors analog zur Eluentselektivität herleiten lässt:

$$\log k' = \log \beta + (\log \beta)n_c + (\log \gamma)n_c^2 \quad (2.8-22)$$

Da der Wert von $\log \varphi$ in der Regel vernachlässigbar klein ist, wird die Funktion zu einer linear exponentiellen Funktion vereinfacht:

$$\log k' = \log \beta + (\log \beta)n_c \quad (2.8-23)$$

Praktische Anwendung findet oftmals die Gleichung (2.8-24) mit k'_{c0} als Retentionsfaktor des kleinsten Homologen und S als Steigung der Funktion:

$$\log k' = \log k'_{c0} + Sn_c \quad (2.8-24)$$

Anhand der Auftragung von $\log k'$ gegen n_c aus experimentellen Daten können die Faktoren der Funktion bestimmt werden, wodurch Aussagen über die Polarität der verwendeten Säulen getroffen werden können. Die Steigung S kann als quantitatives Maß für die Selektivität einer Säule bezüglich einer homologen Reihe von Analyten genutzt werden, welches auch als Methylenselektivität bezeichnet wird. Eine Absenkung des Wertes von S im Vergleich zu einer Referenzsäule beim Einsatz einer mutmaßlich hydrophileren Säule dient dann als Bestätigung, dass tatsächlich eine veränderte Polarität vorliegt.^[22] LUCY übertrug die Methode der homologen Reihe auch auf IC-Säulen, fand jedoch keine Korrelation zwischen experimentellen Daten und Herstellerangaben zur Hydrophobizität.^[186]

Absolute Retention: Der Vergleich von Kapazitätsfaktoren k' einer Referenzsäule mit Daten mutmaßlich hydrophilerer Säulen kann als Hinweis für veränderte Polarität genutzt werden.

Relative Retention: Auch die Selektivität $\alpha(CH_2)$ zweier Analyten mit einem Abstand von einer Methylengruppe kann als Maß für die Polarität berechnet werden.^[210] Hierbei werden in der Literatur häufig die Analytpaare Toluol/Ethylbenzol und Butylbenzol/Amylbenzol eingesetzt.^{[187][208]} Bei ansteigender Hydrophobizität der chromatographischen Säulen ist eine Erhöhung des Selektivitätsfaktors zu erwarten. Um im Speziellen auf Säulen einzugehen, die im Vergleich zu DVB-EVB-Materialien durch die Wahl der Monomere mit Sicherheit als hydrophiler einzustufen sind, kann zudem ein Analyt mit etwas höherer Polarität ausgewählt und mit anderen Analyten ins Verhältnis gesetzt werden. Hier bietet sich beispielsweise Acetophenon an, welches aufgrund seines aromatischen Ringes strukturell einer homologen Reihe von Alkylbenzolen ähnelt.^[19] Die relative Retention zwischen Cytosin und Uracil wird in der HILIC als Maß für die Hydrophobizität herangezogen.^[211]

Anreicherung von Lösemitteln an Oberflächen: In einem flüssigchromatographischen System bestehend aus einer stationären Phase als Adsorbens und einer binären mobilen Phase wird

eine der beiden Flüssigkeiten immer in einem höheren Maß an der Oberfläche angereichert als die andere.^[204] Dieses Phänomen entsteht durch die Polaritätsunterschiede zwischen den drei Komponenten, wodurch unterschiedliche Affinitäten der beiden Lösemittel zur stationären Phase vorliegen. Die Anreicherung der organischen Komponente eines binären Lösemittelgemischs an der unpolaren stationären Phase in der HPLC wurde seit den 1980er Jahren bereits in einer Vielzahl an Veröffentlichungen zur Charakterisierung von Säulen herangezogen.^{[204][212][213][214]} Als quantitatives Maß für die beschriebene Anreicherung werden experimentell sogenannte *excess adsorption isotherms* (Überschussadsorptionsisothermen) bestimmt. Die Überschussadsorption ist dabei definiert als die Differenz zwischen der Menge der zu betrachtenden Komponente in einem binären System ohne Einfluss einer Oberfläche und der Menge in demselben System, welches dem Einfluss einer Oberfläche unterliegt.^[212] Eine im Vergleich zu einer Referenzsäule erhöhte oder herabgesetzte Anreicherung der untersuchten Komponente kann dann als Maß für eine veränderte Polarität herangezogen werden. Experimentell werden die Isothermen häufig mit der sogenannten *minor disturbance method* (Methode der geringfügigen Störung) bestimmt. Dabei wird die zu untersuchende Säule bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands mit einem binären Eluenten gespült und dieses Gleichgewicht dann geringfügig gestört. Injiziert werden binäre Mischungen analog zum Eluenten, die erhöhte Konzentrationen der zu betrachtenden Komponente enthalten. Dies wird für Eluenten ausgehend von 100% Komponente A bis hin zu 100% Komponente B durchgeführt. Anhand der Retentionsvolumina der Störpeaks erfolgt die mathematische Auswertung. Die Berechnung der Überschussadsorption Γ einer Komponente bei gegebener Konzentration c eben dieser im Eluenten erfolgt anhand Gleichung (2.8-25):^[212]

$$\Gamma(c) = \int_0^c \frac{V_R(c) - V_0}{A} dc \quad (2.8-25)$$

V_R gibt hierbei das Retentionsvolumen des Störpeaks an, V_0 das thermodynamische Totvolumen und A die Oberfläche des verwendeten Säulenmaterials. Das thermodynamische Totvolumen der Säule ist durch Integration der Retentionszeiten der Störpeaks zugänglich:^[204]

$$V_0 = \int_0^1 V_R(c) dc \quad (2.8-26)$$

Die Auftragung der Werte von Γ gegen die jeweilige Konzentration der begutachteten Komponente im Eluenten liefert die gewünschte Isotherme.

BUSZEWSKI untersuchte RP-HPLC-Säulen unterschiedlicher Polaritäten mit Hilfe von *excess adsorption isotherms*.^[214] Die experimentellen Daten zeigten, dass verschiedene Substituenten

am Trägermaterial Silica zu unterschiedlich stark ausgeprägter Adsorption der organischen Komponente des Eluenten führen. Dies wiederum führt zu Veränderungen der Selektivität der untersuchten Säulen. Anhand dieser Ergebnisse kann abgeleitet werden, dass die Betrachtung der Anreicherung von Lösemitteln an der Polymeroberfläche geeignet ist, um Polaritätsunterschiede, die sich auf die Selektivität in der IC auswirken können, zu ermitteln.

2.9 Konzeptioneller Ansatz

Die in Abschnitt 1 beschriebenen Aufgaben und die darauf aufbauenden Ziele dieser Dissertation sollen in der praktischen Umsetzung anhand des in Abbildung 26 dargestellten Konzeptes bearbeitet und erreicht werden.

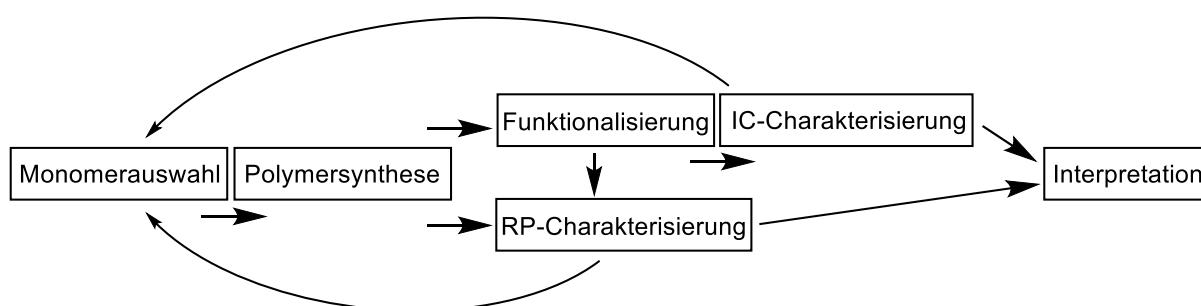


Abbildung 26: Schematischer Ablaufplan für die Polymersynthese und -charakterisierung.

Dieser schematische Ablaufplan soll und kann nur als Orientierung dienen, da es jederzeit möglich sein muss, Änderungen auf Basis erzielter Zwischenergebnisse vorzunehmen.

Als Ausgangspunkt und zum direkten Vergleich von Polymereigenschaften soll eine Charge des im Arbeitskreis SEUBERT standardmäßig zur Erzeugung von Ionenaustauschern eingesetzten DVB-EVB-Copolymers dienen. Ein solches Polymer soll zu Beginn der praktischen Arbeiten synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Zudem sollen zur Sicherstellung der Robustheit des Syntheseweges zwischen der Herstellung verschiedener Forschungschargen immer wieder Standardpolymere hergestellt und ebenfalls charakterisiert werden.

1. Anhand einer ersten Monomerauswahl soll zunächst eine Bibliothek an unterschiedlichen, möglichst hydrophilen Polymeren synthetisiert werden. Bei der Auswahl sind die unterschiedlichen Eigenschaften der Monomere wie beispielsweise Löslichkeit, Octanol-Wasser-Koeffizient und Aggregatzustand zu betrachten. Anhand dieser Parameter ist im Vorfeld zur Durchführung der Synthese eine Einschätzung der Erfolgsaussichten vorzunehmen.

2. Die ausgewählten Monomere werden zur Partikelsynthese eingesetzt. Eine Syntheseroute wird dann als erfolgreich eingestuft, wenn chromatographietaugliche Partikel erzeugt werden. Der Erfolg wird daran festgemacht, dass in der Größe möglichst einheitliche, sphärische Partikel im gewünschten Größenbereich und mit gewünschter Porosität hergestellt wurden, die eine mechanische Stabilität aufweisen. Als Werkzeuge zur Beurteilung sollen die Raster-elektronenmikroskopie und die inverse Größenausschlusschromatographie dienen.
3. Die chromatographietauglichen Chargen werden mittels RP-HPLC auf ihre hydrophilen Eigenschaften hin untersucht. Parallel dazu erfolgt eine Funktionalisierung der Polymere, um Austauschersäulen zu erzeugen. Es können unterschiedliche Funktionalisierungsmethoden angewendet werden. Die erhaltenen Anionenaustauscher werden mit Hilfe der IC und, analog zu den nicht funktionalisierten Polymeren, teilweise mit Hilfe der HPLC charakterisiert. Im Rahmen der RP- und IC-Charakterisierung werden die Vergleichsdaten des Standardpolymers herangezogen, um eine mögliche Erhöhung der Hydrophilie erkennbar zu machen. Wird an diesem Punkt des Ablaufplans ersichtlich, dass noch kein Polymer mit den gewünschten hydrophilen Eigenschaften hergestellt wurde, werden die Schritte 1 bis 3 erneut bearbeitet.
4. Die Polymerchargen, die eine deutliche Veränderung gegenüber dem Standardpolymer aufweisen und deren Eigenschaften besonders chromatographietauglich erscheinen, können gegebenenfalls einer tiefergehenden Charakterisierung unterzogen werden. Die erhaltenen Ergebnisse aus den Methoden zur Beschreibung der Hydrophilie (IC und RP) sollen final zusammengeführt und Trends in Bezug auf die Vorhersage von IC-Retentionseigenschaften anhand des eingesetzten Grundpolymers abgeleitet werden.

3 Ergebnisse

3.1 Synthese und Charakterisierung von DVB-EVB-Referenzpolymeren

In Abschnitt 2.5.5.1 wurde die Polymersynthese nach UGELSTAD als geeignete Route für die Herstellung poröser Polymerpartikel für chromatographische Anwendungen beschrieben. Da im Arbeitskreis SEUBERT der UGELSTAD-Ansatz unter Verwendung des Quervernetzlers Divinylbenzol bereits seit den 1990er Jahren Forschungsgegenstand ist^[172] und daher eine robuste Rezeptur existiert, wird die Vorschrift nach SCHÜTZE^[13] als Standardsynthese für die benötigten DVB-EVB-Referenzpolymere ausgewählt.

Das im Arbeitskreis standardmäßig zur Erzeugung diverser Ionenaustauscher eingesetzte DVB-EVB-Polymer (=Standardpolymer) soll auch im Rahmen dieser Arbeit als Ausgangspunkt dienen. Die Retentionseigenschaften des funktionalisierten Standardpolymers werden dann als Vergleich herangezogen, um die Hydrophilie neuartiger Polymere zu bewerten.

Für die UGELSTAD-Synthese wird, wie beschrieben, ein Saatlatex als Ausgangsmaterial benötigt. In der vorliegenden Arbeit wurden drei verschiedene Chargen eingesetzt, deren Eigenschaften in Tabelle 8 zusammengefasst sind. Diese Chargen wurden sowohl für die Synthese von Standardpolymeren als auch für die Synthese von Forschungschargen verwendet.

Tabelle 8: Eigenschaften der verwendeten Saatlatices.

Saatlatex-charge	Hersteller	$d_p / \mu\text{m}$	Polydispersitäts-index	Polystyrol-Trockenmasse / mg/mL	$M_w / \text{g/mol}$
KLSL_061	K. LUNGFEL	1,14	1,002	36,80	235100
KFSL_001	F. KÄFER	1,12	1,002	40,05	268900
LMSL_001	L. BOHRA	1,14	1,006	36,50	250400

Die Synthese der Saatlatices erfolgte nach der von SCHÜTZE^[13] auf Basis des GOODWIN-Ansatzes entwickelten Rezeptur für die im Arbeitskreis vorhandenen Glasreaktoren. Die Charakterisierung der einzelnen Chargen erfolgte mittels REM (Partikeldurchmesser und Polydispersitätsindex [PDI]), Trocknung (PS-Trockenmasse) und iSEC (Molekulargewicht). Ein PDI von nahezu eins ist im Fall der Saatlatexsynthese erstrebenswert, da er gleichbedeutend mit einer unimodalen Molmassenverteilung ist. Diese ist Voraussetzung für die Verwendung im UGELSTAD-Prozess, um möglichst einheitlich große poröse Partikel herstellen zu können.

Der mittlere Partikeldurchmesser d_P wird definiert als der Mittelwert der Durchmesser 100 unterschiedlicher Partikel, welche anhand von REM-Aufnahmen mit Hilfe der Software *ImageJ* bestimmt wurden. Der PDI wird anschließend nach Gleichung (3.1-1)^[215] berechnet:

$$PDI = \frac{d_w}{d_n} \quad (3.1-1)$$

$$\text{mit } d_n = n^{-1} \sum_{i=1}^n d_i \text{ und } d_w = \left(\frac{\sum_{i=1}^n d_i^6}{\sum_{i=1}^n d_i^3} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.1-2)$$

Ein Molekulargewicht im von LUNGFIEL angegebenen Bereich zwischen 120000 und 350000 g/mol muss eingehalten werden, da die Löslichkeit des Saatlatex während der UGELSTAD-Synthese direkt von der Molmasse abhängig ist und damit das resultierende Polymer beeinflusst wird. Das Molekulargewicht wird mit Hilfe einer Kalibrierkurve berechnet, die anhand der Elutionsvolumina V_E von elf Polystyrolstandards erstellt wurde. Der Partikeldurchmesser der Saatlatices sollte zwischen 1,0 und 1,2 μm liegen, da mit dieser Ausgangsgröße nach der Rezeptur von SCHÜTZE Partikel von etwa 4 μm Durchmesser erhalten werden. Abbildung 27 zeigt ausgewählte REM-Aufnahmen der drei verwendeten Saatlatexchargen. Alle drei eingesetzten Chargen weisen eine unimodale Molmassenverteilung im angestrebten Bereich sowie den angestrebten Zieldurchmesser auf.

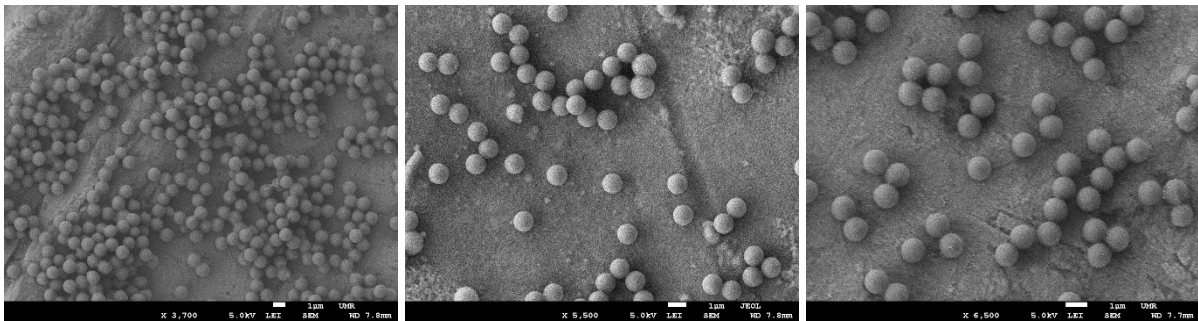


Abbildung 27: REM-Aufnahmen von KLSL_061 (3700x), KFSL_001 (5500x) und LMSL_001(6500x).

Die Synthese der Standardpolymere erfolgte nach der von SCHÜTZE^[13] auf Basis des UGELSTAD-Verfahrens entwickelten Rezeptur, welche, wie bereits erwähnt, poröse Polymere mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 4 μm als Zielstellung hat. Durch langjährigen Einsatz von auf dieser Rezeptur basierenden Polymeren in der Forschung hat sich gezeigt, dass die hergestellten Partikel durch ihre Größe, Einheitlichkeit sowie Porosität für unterschiedliche Funktionalisierungsmethoden geeignet sind. Im Arbeitskreis werden daher Standardpolymerchargen hergestellt, die für verschiedene Forschungsarbeiten eingesetzt

werden. Die Eigenschaften dieser Polymere müssen für diverse Parameter in bestimmten Zielbereichen liegen, damit sie für die Funktionalisierung eingesetzt werden können. Tabelle 9 fasst die Zielbereiche für die einzelnen Parameter zusammen, welche im Laufe der Jahre als besonders geeignet definiert wurden.

Tabelle 9: Zielvorgaben für Standardpolymere nach der Rezeptur von SCHÜTZE.

Parameter	Zielbereich
Partikelgröße d_p / μm	$\sim 4 - 4,5$
PDI	$\sim 1,000 - 1,050$
Spezifische Porenoberfläche A_s / m^2/g	~ 1200
Spezifisches Porenvolumen $V_{p,s}$ / mL/g	$\sim 1,2 - 1,4$
Mittlerer Porendurchmesser ϕ_{50} / \AA	$\sim 40 - 47$
Anteil Mesoporen / %	$\sim 55\%$

Die Synthese der Standardpolymere erfolgt mit $\sim 1,4$ g als SL-Trockenmasse beim Einsatz von KL_{SL}_061, mit $\sim 1,2$ g Polystyrol bei Verwendung von KF_{SL}_001 und mit $\sim 1,5$ g im Falle von LM_{SL}_001 bezogen auf 160 mL organische Phase, welche zu 35% aus technischem DVB (55%) und zu 65% aus Toluol besteht. Die Charakterisierung der einzelnen Chargen erfolgte mittels REM (Partikeldurchmesser und Polydispersitätsindex [PDI]), iSEC (Porositätskennndaten), RP-HPLC (Polaritätskennndaten) sowie Ionenchromatographie (Retentionseigenschaften nach Funktionalisierung). Abbildung 28 zeigt REM-Aufnahmen dreier ausgewählter Standardpolymerchargen, die aus den drei eingesetzten Saatlatexchargen hergestellt wurden.

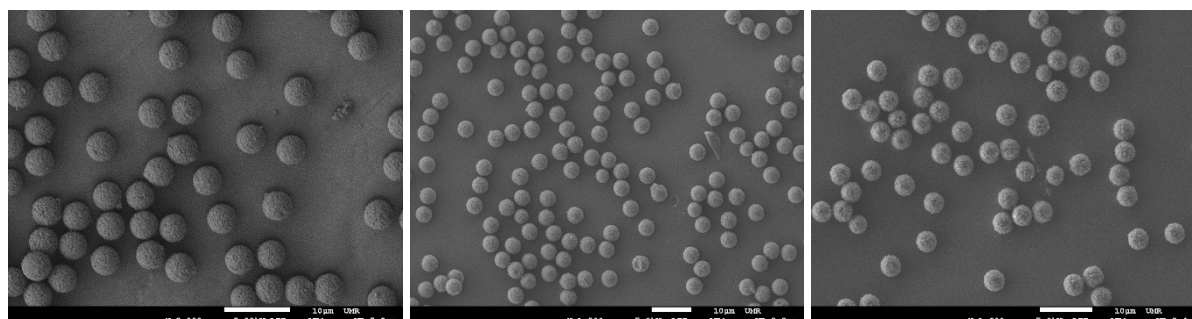


Abbildung 28: REM-Aufnahmen von LMP_006 aus KL_{SL}_061 (2000x), LMP_104 aus KF_{SL}_001 (1200x) und LMP_144 aus LM_{SL}_001 (1600x).

Am Beispiel von LMP_006 werden im Folgenden die Eigenschaften von Standardpolymeren vorgestellt, die im Verlauf der Arbeit als direkte Vergleichswerte für die Forschungschargen dienen sollen. Als Standardfunktionalisierungsmethode für den Vergleich von Retentions-eigenschaften wurde eine hydrophobe, radikalische Pfropfpolymerisation eingesetzt, die von KALTZ^[151] im Arbeitskreis entwickelt wurde. In Tabelle 10 sind grundlegende Polymerdaten der Charge LMP_006 zusammengefasst. Diese Charakteristika werden routinemäßig für alle Standardpolymere im Arbeitskreis erhoben, weshalb sie für Vergleiche zwischen Standard und Forschung herangezogen werden können. Daten zur Hydrophilie der Polymere, basierend auf HPLC- sowie IC-Messungen, werden in den entsprechenden Abschnitten ausgewertet.

Tabelle 10: Referenzdaten für den Vergleich von Standard- und Forschungspolymeren anhand des DVB-EVB-Polymers LMP_006.

Parameter	Methode	Wert
$d_p / \mu\text{m}$	REM	4,33
PDI	REM	1,008
$A_s / \text{m}^2/\text{g}$	iSEC	1101
$V_{p,s} / \text{mL/g}$	iSEC	1,29
$\phi_{50} / \text{\AA}$	iSEC	47
Mesoporen / %	iSEC	56,5

3.1.1 Alternative Synthese von DVB-EVB-Polymeren auf Basis eines Dispersionsaatlatex

Von SEIDL^[165] wurde beschrieben, dass der in Saatverfahren eingesetzte Saatlatex selbst als Porenbildner wirkt. Zudem hat die Ähnlichkeit zwischen Saatlatex und wachsendem Polymer einen Einfluss darauf, wie stark ausgeprägt diese porogene Wirkung ist. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit die verwendeten Monomere variiert werden sollen und damit diverse unterschiedliche Polymere und Copolymere erzeugt werden, erscheint es erstrebenswert, unterschiedliche Saatlatices einsetzen zu können. Die Saatlatexchargen, die nach GOODWIN hergestellt werden, sind aufgrund des langwierigen Aufarbeitungsprozesses aus Dialyse und Sedimentation wenig geeignet, um spontane Änderungen am Ausgangsmaterial vorzunehmen. Im Rahmen der Variation der Hydrophilie soll daher zusätzlich eine neue Saatlatex-Bibliothek synthetisiert werden.

Als Alternative zum bewährten GOODWIN-Saatlatex wird der Syntheseweg nach PAINE^[121] ausgewählt, dessen zugrundeliegender Mechanismus der Dispersionspolymerisation in Abschnitt 2.5.4 beschrieben wurde. Die Rezeptur geht von Styrol als Monomer aus, welches in einem Ethanol-Wasser-Gemisch unter Verwendung von Azobis(isobutyronitril) (AIBN) polymerisiert wird. Der Wasseranteil bestimmt dabei die Partikelgröße des erzeugten Saatlatex. Je höher der Anteil an Wasser ist, desto kleiner werden die Partikel. Die entstehenden Polymere werden durch Polyvinylpyrrolidon (PVP) stabilisiert. Da sich an die Reaktionsdauer von etwa 22 Stunden nur eine Aufarbeitungszeit im Bereich von einigen Stunden bis zu wenigen Tagen anschließt, ist mit diesem Syntheseweg eine deutlich größere Flexibilität gegeben. Die Aufarbeitung erfolgt durch schrittweises Zentrifugieren und Dekantieren des Überstandes, wobei das Reaktionsmedium nach und nach durch Reinstwasser ausgetauscht wird. Abschließend wird der Saatlatex zunächst in einem Ultraschallbad und danach mit einer Ultraschallsonde homogenisiert. Nach der Bestimmung der Polystyrol-Trockenmasse kann der Saatlatex für die UGELSTAD-Synthese verwendet werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden sieben verschiedene Chargen des alternativen Saatlatex eingesetzt, deren Eigenschaften in Tabelle 11 zusammengefasst sind. Diese Chargen wurden zum Teil für die Synthese von Standardpolymeren und zum Teil für die Synthese von Forschungschargen verwendet.

Tabelle 11: Hergestellte Dispersionssaatlatices einschließlich ihrer Charakteristika.

Saatlatex-Charge	Anteil H ₂ O im Reaktionsmedium / %	d _p / μ m	Polydispersitätsindex	Polystyrol-Trockenmasse / mg/mL	M _w / g/mol
LMSL_003	10	1,26	1,007	68,3	157000
LMSL_004	10	1,27	1,001	77,2	152500
LMSL_005	0	1,82	1,001	68,9	67600
LMSL_009	5	1,69	1,011	79,2	104300
LMSL_010	15	0,96	1,009	65,7	171800
LMSL_011	0	1,79	1,004	81,5	69200
LMSL_012	10	1,17	1,002	60,3	153200
LMSL_001	GOODWIN-SL	1,14	1,006	36,50	250400

Die Molekulargewichte der hergestellten Dispersionssaatlatices liegen alle deutlich unter dem des Vergleichslatex LMSL_001. Erkennbar ist der Trend, dass mit abnehmendem Wasseranteil im Reaktionsmedium die Partikelgröße steigt, während das Molekulargewicht geringer wird. Alle sieben Chargen weisen eine geringe Polydispersität auf und haben eine unimodale Größenverteilung, sodass sie für weiterführende Polymerisationsreaktionen einsetzbar sind. Nach Abschluss der Synthesevariation liegen nun Dispersionssaatlatices in drei unterschiedlichen Größenklassen vor. Anhand dieser Latex-Bibliothek kann die Einsetzbarkeit im UGELSTAD-Prozess für DVB untersucht werden sowie im weiteren Verlauf der Arbeit die Kompatibilität mit anderen Monomeren.

In einer ersten Versuchsreihe sollte daher die Synthese der DVB-EVB-Standardpolymere vom GOODWIN-Saatlatex auf die neuen Saatlatices übertragen werden. Für diese Experimente wurden die Chargen LMSL_003, _004 sowie _005 ausgewählt. Mit LMSL_003 und _004 wurde ein Größenbereich abgedeckt, der dem des GOODWIN-Saatlatex gleicht, mit LMSL_005 wurde die Charge mit dem größten Partikeldurchmesser eingesetzt. Zunächst wurde mit LMSL_003 folgende Variation der Standard-Reaktionsbedingungen, welche in Abschnitt 5.1.3 aufgeführt sind, durchgeführt, um chromatographietaugliche Partikel zu erhalten:

- Variation der Ausgangsmengen an Saatlatex
- Variation der Mengen an organischer Phase → Veränderung des Quellgrades
- Variation der Mengen an Tensid → Beeinflussung der Agglomeration
- Variation der Quellzeit

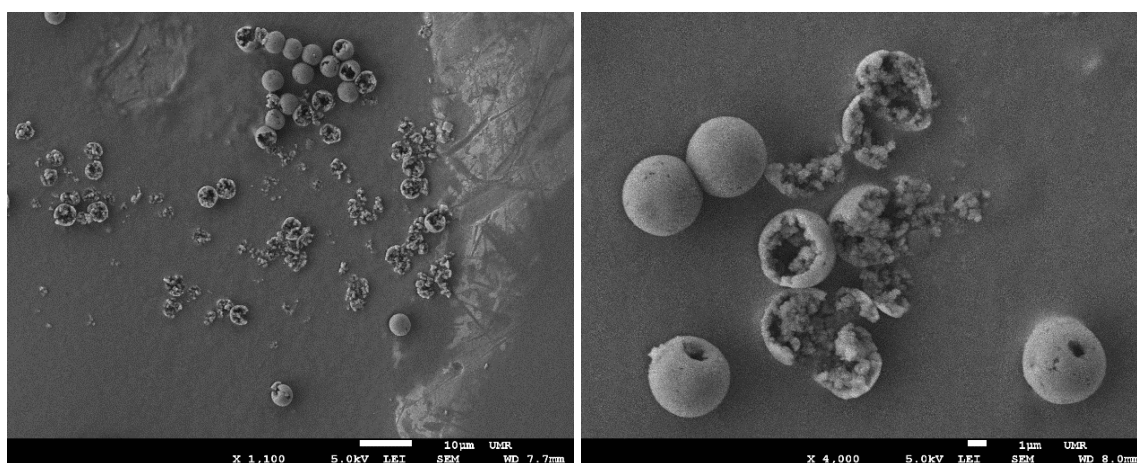


Abbildung 29: Polymere aus der UGELSTAD-Synthese mit Dispersionssaatlatices LMSL_003. Links: LMP_049 mit erhöhter Menge an Saatlatex (~2,8fach) und SDS (~1,3fach). Rechts: LMP_051 mit erhöhter Menge an SL (~2,8fach) im Vergleich zur Standardsynthese.

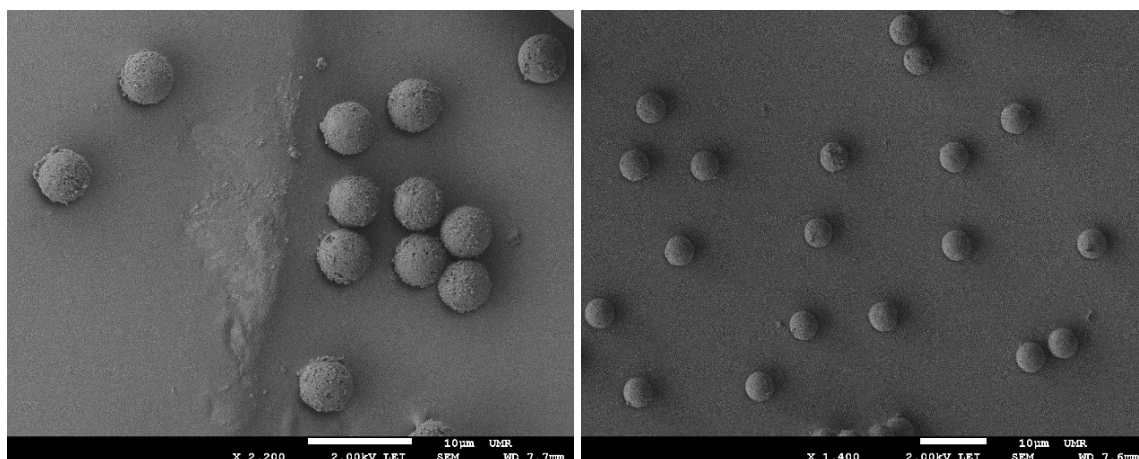


Abbildung 30: Polymere aus der UGELSTAD-Synthese mit Dispersionssaatlax LMSL_003. Links: LMP_056 mit erhöhter Menge an organischer Phase (~1,6fach), Quellzeit 1 h 30 min. Rechts: LMP_058 analog zu 056 mit verlängerter Quellzeit (2 h).

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 29 und Abbildung 30 zeigen Polymerchargen, die ausgehend von LMSL_003 synthetisiert wurden. Die Synthese der Chargen _049 sowie _051 wurde mit einer im Vergleich zur Standardsynthese erhöhten Saatlaxmenge von etwa 2,7 g PS-Trockenmasse (~2,8fach erhöht) durchgeführt. Zudem wurde bei Charge 049 die Tensidmenge erhöht, während sie bei _051 konstant gehalten wurde. Die REM-Aufnahmen zeigen deutlich, dass die Einführung des neuartigen Saatlax mit gleichzeitiger Erhöhung der PS-Trockenmasse und Tensidmenge nicht zu chromatographietauglichen Partikeln führt. Die Partikel liegen hauptsächlich als Bruch vor und es ist erkennbar, dass diese teilweise nur aus einer Art Polymerhülle bestehen, während das Innere hohl ist. Zudem liegt der Großteil der Partikel agglomeriert vor. Positiv zu bewerten ist, dass der polymerisierte Anteil augenscheinlich eine poröse Struktur aufweist. Aus der Partikelmorphologie der beiden Chargen kann geschlossen werden, dass im Reaktionsgemisch nicht genügend Monomer vorhanden ist, um voll ausgefüllte, poröse Partikel erzeugen zu können.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde bei LMP_056 und _058 die Menge an organischer Phase erhöht und bei _058 gleichzeitig mit verlängerter Quellzeit gearbeitet, um dem Monomer mehr Zeit zu geben, in die quellenden Saatlaxtröpfchen zu diffundieren. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass mittels dieser Anpassungen Partikel mit zufriedenstellender Morphologie erhalten wurden. Eine erneute Erhöhung der Menge an organischer Phase führte nicht zu einer weiteren Verbesserung. Aus diesem Grund wurde auf eine weitere Variation der Synthese mit LMSL_003 verzichtet. Eine Standardsynthese mit ebenfalls erhöhter Menge an SL ausgehend von LMSL_004 führte wie bei den Chargen LMP_049 und _051 nicht zu einer

zufriedenstellenden Partikelmorphologie, weshalb ausgeschlossen werden kann, dass das negative Syntheseresultat lediglich an einer minderen Qualität des Saatlatex LMSL_003 liegt (vergl. Abbildung 31 links). Da mit den anderen Syntheseanpassungen bessere Ergebnisse erzielt wurden, wird deutlich, dass der Dispersionssaatlatex im Vergleich zum GOODWIN-Saatlatex stärker gequollen werden muss. Weitere Synthesen ausgehend von LMSL_004 wurden aus diesem Grund nicht durchgeführt, da zudem mit der Charge LMP_056 ein hinreichend zufriedenstellendes Polymer erzeugt wurde, welches für die weiteren Schritte der Charakterisierung und Funktionalisierung eingesetzt werden kann.

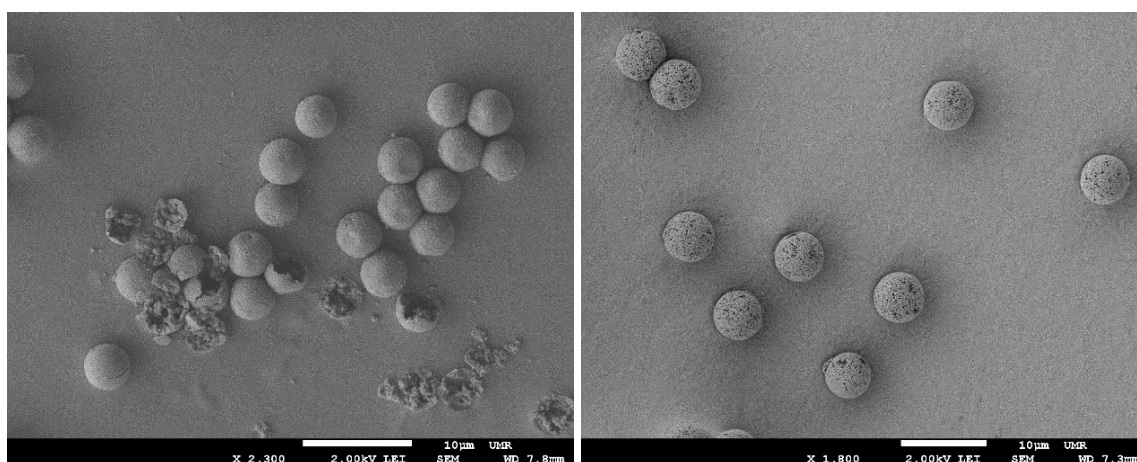


Abbildung 31: Polymere aus der UGELSTAD-Synthese mit Dispersionssaatlatex. Links: LMP_053 aus LMSL_004 mit erhöhter Menge an Saatlatex. Rechts: LMP_055 aus LMSL_005 mit erhöhter Menge an Saatlatex.

Um den Einfluss von Partikelgröße bzw. Molekulargewicht des Dispersionssaatlatex auf die Polymersynthese zu untersuchen, wurde stattdessen ein Versuch mit dem Saatlatex LMSL_005 durchgeführt, welcher im Vergleich zu _003 und _004 einen deutlich größeren mittleren Partikeldurchmesser bei geringerer Molmasse aufweist. Die erhaltenen Partikel sind in Abbildung 31 (rechts) dargestellt. Die Charge enthält wenig Bruch und Agglomerate und weist augenscheinlich eine poröse Struktur auf. Es wird deutlich, dass mit dem größeren Saatlatex und einer erhöhten Saatlatexmenge eine zufriedenstellende Partikelmorphologie erreicht werden kann, ohne dass der Quellgrad durch eine größere Menge an organischer Phase verändert werden muss.

Um zu prüfen, inwieweit die mit dem neuen Dispersionssaatlatex hergestellten DVB-EVB-Standardpolymere in ihrer chromatographischen Performance den etablierten Polymeren entsprechen, wurden mit den Chargen LMP_053, _055 und _056 RP-HPLC-Experimente sowie IC-Messungen mit pfropfpolymerisierten Austauschern durchgeführt (vergl. Tabelle 12).

Tabelle 12: Vergleich der LC-Performance von Standardpolymer (LMP_006) und auf Dispersions-saatlatex basierenden Polymeren.

Polymer-charge	Größe Latex $d_p / \mu\text{m}$	Größe Partikel $d_p / \mu\text{m}$	Quellgrad	Bodenzahl Butylbenzol $/ \text{m}^{-1}$	IC-Charge	Bodenzahl Sulfat $/ \text{m}^{-1}$
LMP_053	1,27	4,24	37	6730	AK-P-353	30800
LMP_055	1,82	5,89	34	34690	AK-P-354	38300
LMP_056	1,26	4,75	54	35850	AK-P-375	41420
LMP_006	1,14	4,33	55	61475	AK-P-143	60850

Sowohl die ermittelten Performance-Daten aus den HPLC-Experimenten als auch die Daten aus den IC-Messungen zeigen für die drei Polymere deutlich, dass sie in ihrer Leistungsfähigkeit mit dem Standardpolymer des Arbeitskreis SEUBERT nicht vergleichbar sind. Die Charge LMP_053 beinhaltet einen hohen Anteil an Polymerbruch, wodurch die schlechte Performance in der LC erklärbar ist. Allerdings sind auch die beiden Chargen LMP_055 und _056, deren Morphologie anhand der REM-Aufnahmen als zufriedenstellend bewertet wurde, sowohl in der HPLC als auch in der IC deutlich weniger leistungsfähig als das Standardpolymer. Tabelle 13 fasst die ermittelten Porositätskennndaten zusammen, die kaum den Zielwerten des Standardpolymers entsprechen. Lediglich LMP_056 nähert sich den Vorgaben an.

Tabelle 13: Mittels iSEC ermittelte Porositätskennndaten der Polymere auf Dispersions-saatlatex-Basis.

Polymer-charge	$d_p / \mu\text{m}$	PDI	$A_s / \text{m}^2/\text{g}$	$V_{p,s} / \text{mL/g}$	$\phi_{50} / \text{\AA}$	Mesoporen $/ \%$
LMP_053	4,24	1,002	384	1,72	178	43,3
LMP_055	5,89	1,001	660	1,69	102	52,2
LMP_056	4,75	1,013	840	1,52	72	49,8
LMP_006	4,33	1,008	1101	1,29	47	56,5

Anhand der Charakterisierung der neuen Polymere wird klar, dass der Dispersions-saatlatex für die Standardsynthese des DVB-EVB-Polymers nicht geeignet ist. Da die Morphologie einiger Polymerchargen jedoch vielversprechend ist, sollen Dispersionslatexes für die Hydrophilie-Forschung eingesetzt werden, da hier andere Monomere eingesetzt werden.

3.2 Polymerpartikel auf Basis methacrylischer Monomere

Bereits im Jahr 2004 war die Entwicklung neuer Anionenaustauscher auf Basis verschiedener Methacrylate Forschungsgegenstand im Arbeitskreis SEUBERT. Daher liegen zu diesem Thema bereits Vorarbeiten von SCHÜTZE vor, die als Ausgangspunkt für diese Arbeit dienen.^[13]

3.2.1 Hintergrund und Syntheseplanung

Hydrophile Polymerpartikel auf Basis von Methacrylaten sind, wie in Abschnitt 2.5.5.1 bereits beschrieben wurde, ein breites Forschungsthema im Bereich der chromatographischen Anwendungen. Eine Vielzahl an Veröffentlichungen beschäftigt sich dabei mit der Herstellung von Polymerpartikeln für definierte Einsatzgebiete wie bspw. IC, SEC und HILIC. Die jeweiligen Arbeiten zielen zudem in der Regel auf festgelegte Analyten ab.^[122-135]

Systematische Untersuchungen zu den unterschiedlichen Parametern, welche die chromatographischen Trenneigenschaften der erzeugten Polymere in der Zielanwendung beeinflussen können, sind dagegen seltener zu finden. Eine Zielsetzung dieses Abschnitts ist es daher, in einzelnen Blöcken verschiedene Eigenschaften der hergestellten Polymere zu variieren und deren Einfluss auf die Trenneigenschaften sowohl in der HPLC als auch in der IC zu untersuchen und zu vergleichen. Da die Polymere mit der finalen Zielstellung des Einsatzes in der Ionenchromatographie synthetisiert werden, sollen zudem unterschiedliche Methoden zur Funktionalisierung angewendet werden. Vergleichende Untersuchungen mit anderen Polymerklassen (Poly-DVB-EVB, Polyvinylalkohole) werden in Abschnitt 3.5 behandelt.

Als Grundlage für die Durchführung der Polymersynthesen mit Methacrylaten wird zunächst die folgende, von SCHÜTZE entwickelte, Syntheserezeptur verwendet:

Tabelle 14: Syntheserezeptur und Verfahrensparameter der UGELSTAD-Synthese mit Methacrylaten nach SCHÜTZE mit 40% erhöhter Menge an SL im Vergleich zur DVB-EVB-Rezeptur.

Parameter	Wert
Ansatzgröße	1
Saatlatex / mL	55
Trockenmasse Polystyrol / g	2,02
Zugabe Reinstwasser (gesamt) / mL	635
Vorquellemulsion / mL	10
Gesamtmenge organische Phase / mL	84

Fortsetzung Tabelle 14:

Parameter	Wert
Gesamtmenge Monomer / mL	36
Gesamtmenge Porogen / mL	48
Aceton-Wasser-Mischung / mL	20
Gesamtmenge Tensid / g	3,00
Dauer Vorquellen / h	~ 14,5
Dauer Quellen / h	~ 2
Dauer Polymerisation / h	22-24
Polymerisationstemperatur / °C	60
Rührgeschwindigkeit / rpm	500

Die ersten Polymerisationen erfolgen in sonderangefertigten Glasreaktoren der Universität Kassel. Während der Durchführung der praktischen Arbeit für diese Dissertation erfolgt die Anschaffung kommerzieller Reaktoren der Firma Rettberg in den Größen 250 mL und 500 mL, sodass die Ansatzgrößen angepasst werden.

Die Synthese und Charakterisierung von Polymeren auf Methacrylatbasis wird anhand der sieben folgenden Themenkomplexe bearbeitet:

- Reproduktion der Synthesestrategie nach SCHÜTZE (Abschnitt 3.2.2)
- Systematische Variation des Quervernetzeranteils (Abschnitt 3.2.4)
- Systematische Variation des Quervernetzertyps und der Spacerlänge (Abschnitt 3.2.5)
- Variation des eingesetzten Saatlatex (Abschnitt 3.2.6)
- Untersuchungen zum Einsatz eines funktionellen Monomers (Abschnitt 3.2.7)
- Untersuchungen zum Einsatz eines hydrophilen Quervernetzers (Abschnitt 3.2.8)
- Einführung sekundärer sowie tertiärer ATRP-Initiatorstellen (Abschnitt 3.2.9)
- Modifikation ausgewählter Polymethacrylate (Abschnitt 3.2.10)

Einige der Themen wurden bereits in Veröffentlichungen thematisiert, sodass in dieser Arbeit darauf zurückgegriffen wird. Die jeweiligen Literaturstellen werden in den Kapiteln genannt.

Bei der Verwendung von Polymethacrylaten in der Ionenchromatographie ist die pH-Stabilität der eingesetzten Partikel in der Regel ein limitierender Faktor, da mit sauren oder basischen

Eluenten gearbeitet wird. Aus diesem Grund ist neben der Synthese- und Charakterisierungsarbeit auch die Stabilität der hergestellten Materialien in der IC Teil des Themenblocks.

Bei der Auswahl geeigneter Monomere und Porogene für ein Reaktionssystem spielen drei Parameter eine große Rolle. Diese können im Vorfeld zur UGELSTAD-Synthese herangezogen werden, um die Verträglichkeit zwischen Monomer und Porogen oder zwischen unterschiedlichen Monomeren abschätzen zu können. Es handelt sich bei diesen Parametern um die Löslichkeit, den Löslichkeitsparameter nach HILDEBRAND δ in $\text{MPa}^{1/2}$ und den Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten $\log P_{OW}$.

Der HILDEBRAND-Parameter ist mit ΔH_{vap} als Verdampfungsenthalpie und dem molaren Volumen V_m definiert als:^[216]

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_m}} \quad (3.2-1)$$

Er gibt die Energiedichte der Kohäsionskräfte an und sagt aus, dass sich Stoffe mit ähnlichen Werten von δ energetisch austauschen und daher gut mischen lassen. Nach RABELO^[217] lassen sich Zweikomponentensysteme durch die Differenzbildung $\Delta\delta = \delta_1 - \delta_2$ in Gruppen einteilen, wobei die Differenz angibt, ob Komponente 2 ein gutes Lösemittel für Komponente 1 ist:

- $\Delta\delta < 1 \text{ MPa}^{1/2}$ gutes Lösemittel
- $1 < \Delta\delta < 3 \text{ MPa}^{1/2}$ Intermediat
- $\Delta\delta > 3 \text{ MPa}^{1/2}$ schlechtes Lösemittel

Bei literaturunbekannten Werten kann der HILDEBRAND-Parameter δ mit Hilfe des Brechungsindex n_D anhand der folgenden Gleichung berechnet werden:^[216]

$$\delta = \sqrt{304,5((n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2))} \quad (3.2-2)$$

Der Octanol-Wasser-Koeffizient ist ein Maß dafür, wie sich ein Stoff in dem Zweiphasensystem zwischen der hydrophilen Phase Wasser und der hydrophoben Phase Octanol verteilt.^[218]

Das Konzentrationsverhältnis beschreibt die Hydrophilie, bzw. Hydrophobizität eines Stoffes.

Neben den Löslichkeitseigenschaften von Monomeren und Porogenen spielen bei der Auswahl weitere physikalische Parameter eine wichtige Rolle. Um die Handhabung während der Synthese zu erleichtern, sollten die eingesetzten Stoffe bei Raumtemperatur möglichst im flüssigen Aggregatzustand vorliegen. Zudem sollte der Siedepunkt oberhalb der Polymerisationstemperatur liegen, damit die Stoffe zuverlässig im Reaktionsgemisch verbleiben.

3.2.2 Reproduktion der Synthesestrategie nach SCHÜTZE

Mit der Planung und Durchführung von Reproduktionssynthesen wird angestrebt, eine variable Grundrezeptur für die darauffolgenden Forschungschargen zu generieren, welche, je nach Zielsetzung, anpassbar ist. Basierend auf den Untersuchungen von SCHÜTZE zum Einsatz unterschiedlicher Methacrylate und Porogene zur Herstellung poröser Polymerpartikel wird daher die Rezeptur des Polymers *P270903AP-A* mit den folgenden Parametern als vielversprechend eingestuft und als Ausgangspunkt für die Reproduktionssynthesen ausgewählt:

- Monomere (quervernetzend): EGDMA und BDDMA im Verhältnis 1:1
- Monomer (funktionell): THFMA
- Porgen: Mischung aus Toluol und Linalool im Verhältnis 1:3
- Tensid: Polyvinylalkohol (Airvol 805)
- Reinstwassermenge: verdoppelt im Vergleich zur Standardsynthese

Diese Auswahl erfolgt ausgehend von einer, anhand REM-Aufnahmen erkennbaren, zufriedenstellenden Partikelmorphologie sowie der Porositätskennwerten, die im angestrebten Bereich liegen (vergl. Tabelle 9). Das spezifische Porenvolumen $V_{P,s}$ der Charge *P270903AP-A* wird von SCHÜTZE mit 1,08 mL/g angegeben, der mittlere Porendurchmesser ϕ_{50} mit 4,40 nm und die spezifische Oberfläche A_s mit 982 m²/g. Zudem wurde im Rahmen der Dissertation von SCHÜTZE mit diesem Polymer noch keine Funktionalisierung durchgeführt, weshalb dessen Einsetzbarkeit in der IC noch nicht bekannt ist. Dies soll im Fall einer erfolgreichen Reproduktion nachgeholt werden.

Die generelle Zusammensetzung der Reaktionsmischung und die genutzten Verfahrensparameter wurden bereits in Tabelle 14 dargestellt. Um die Reproduktionsfähigkeit des Polymers *P270903AP-A* nach SCHÜTZE zu überprüfen, wird die Charge LMP_007 hergestellt, welche auf dem Saatlatex KLSL_061 basiert. Es kommen 2,02 g PS (Trockenmasse), 16,2 mL EGDMA, 16,2 mL BDDMA und 3,6 mL THFMA zum Einsatz. Ein Gemisch aus 36 mL Linalool und 12 mL Toluol dient als Porenbildner. Unter der Annahme, dass der Saatlatex als Porenbildner wirkt und nicht an der Polymerisation teilnimmt, ist somit eine Ausbeute an Poly-EGDMA-BDDMA-THFMA von etwa 37 g zu erwarten.

In Tabelle 15 sind die physikalischen Eigenschaften der eingesetzten Ausgangsverbindungen für die Reproduktion der Charge *P270903AP-A* zusammengefasst. Am Ende der Tabelle finden sich zum Vergleich die Daten der Ausgangsstoffe der DVB-EVB-Standardpolymere.

Tabelle 15: Eigenschaften der Ausgangsstoffe für die Reproduktionssynthese LMP_007.

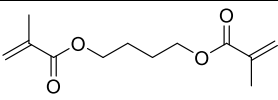
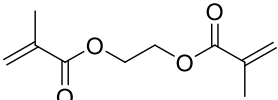
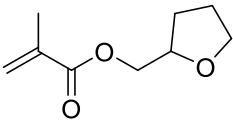
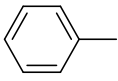
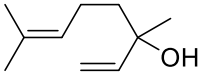
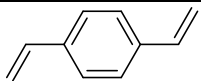
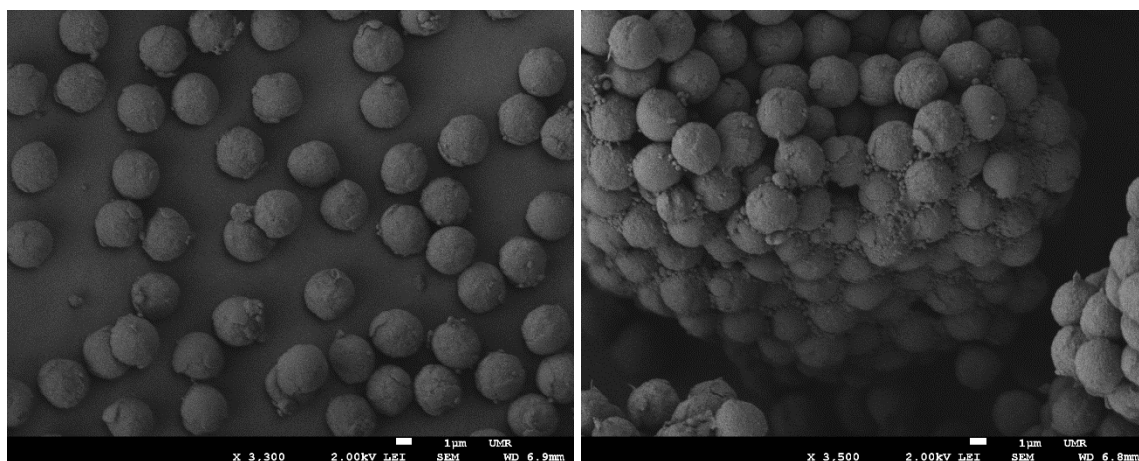
Verbindung	Struktur	δ / MPa ^{1/2}	log Pow	c _{max} , Wasser / mg/L
BDDMA		18,4 ^[13]	3,1 ^[219]	243 (20 °C) ^[219]
EGDMA		18,2 ^[166]	2,4 ^[220]	1086 (20 °C) ^[220]
THFMA		-	-	19 (20 °C) ^[221]
Toluol		18,2 ^[222]	2,65 ^[218]	500 (15 °C) ^[223]
Linalool		20,5 ^[19]	2,97 ^[224]	1450 (20 °C) ^[224]
DVB (55%)		18,5 ^[222]	3,59 ^[225]	5 (25 °) ^[225]

Abbildung 32 zeigt REM-Aufnahmen der Charge LMP_007 direkt nach der Synthese. Die Aufarbeitungsschritte der Porenextraktion und des Siebens wurden noch nicht durchgeführt.

**Abbildung 32:** Reproduktionscharge LMP_007 auf Basis der Rezeptur P270903AP-A.

Es ist erkennbar, dass die Polymerisation mit der ausgewählten Reaktionsmischung und den ausgewählten Reaktionsbedingungen erfolgreich zu sphärischen Partikeln führt.

Allerdings ist die Morphologie der Charge nicht als zufriedenstellend einzustufen. Wie in der Abbildung links zu sehen ist, weisen die einzelnen Partikel keine perfekte Kugelform auf, teilweise sind sie deutlich unregelmäßig geformt. Rechts ist zu sehen, dass in der Charge zudem große Agglomerate vorliegen, die in den Zwischenräumen zwischen den größeren Partikeln eine Vielzahl an kleineren Sekundärpartikeln enthalten. Möglicherweise sind die Sekundärpartikel Homopolymer aus THFMA, welches aufgrund der extrem geringen Wasserlöslichkeit nicht in den Saatlatex diffundieren konnte. In diesem Fall sollte sich das lineare Polymer während der Porenextraktion durch Toluol lösen lassen und somit nicht mehr in der Charge vorliegen. Abbildung 33 zeigt die Polymercharge nach der Aufarbeitung.

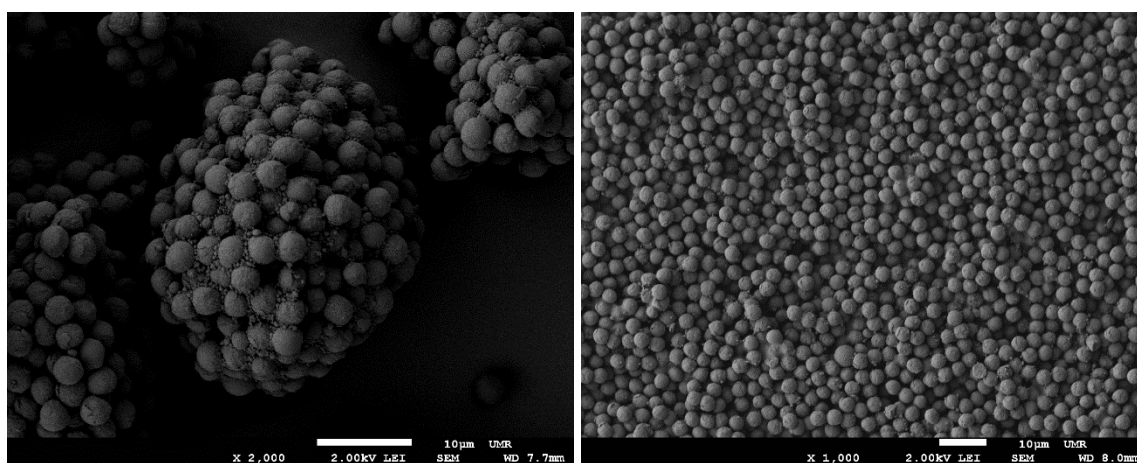


Abbildung 33: Aufgearbeitete Charge LMP_007. Links: Nach Porenextraktion mit Toluol. Rechts: Gesiebte Fraktion.

Es wird ersichtlich, dass auch nach der Porenextraktion mit siedendem Toluol weiterhin Agglomerate sowie Sekundärpartikel vorliegen. Die Charge lässt sich jedoch trotz der Vielzahl an Agglomeraten sieben, sodass eine Fraktion an frei vorliegenden Partikeln vorhanden ist, welche zur weiteren Bearbeitung genutzt werden kann.

Um zu prüfen, ob die Sekundärpartikel ein Produkt des möglicherweise inkompatiblen Monomers THFMA sind, wird eine weitere Polymerisation analog zur Charge LMP_007 durchgeführt, bei der auf die Verwendung des funktionellen Monomers verzichtet wird. Das Volumen, welches aus diesem Grund in der organischen Phase fehlen würde, wird zu gleichen Teilen auf die beiden Quervernetzer EGDMA und BDDMA aufgeteilt. Alle weiteren Parameter der Syntheserezeptur werden beibehalten.

Abbildung 34 zeigt das Ergebnis der Polymercharge LMP_008. Auch hier sind freie, teilweise unregelmäßig geformte Partikel, große Agglomerate und Sekundärpartikel erkennbar.

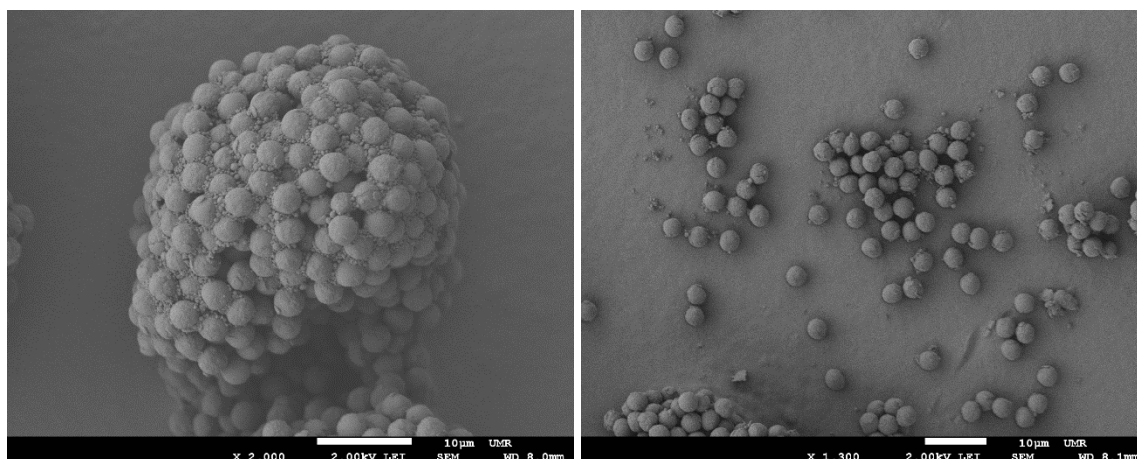


Abbildung 34: Polymercharge LMP_008, Rezeptur analog zu LMP_007 ohne THFMA.

Wie bei Charge LMP_007 verbleiben die Sekundärpartikel auch nach der Porenextraktion im Polymer. Da die sekundären Partikel sowohl mit als auch ohne die Verwendung von THFMA entstehen, kann ausgeschlossen werden, dass es sich um Homopolymer dieses Monomers handelt. Wahrscheinlicher ist, dass die Parameter der Synthese nicht optimal aufeinander abgestimmt sind. Sekundärteilchen können durch Polymerisation außerhalb der gequollenen Saatlatextröpfchen entstehen, wenn die Monomerdiffusion bei Erhöhung der Temperatur noch nicht abgeschlossen ist. Da sich durch den Schritt des Siebens jedoch ausreichende Mengen frei vorliegender, sphärischer Partikel erhalten lassen, wird die Optimierung des Verfahrens hintenangestellt und zunächst mit der Charakterisierung der Chargen LMP_007 und _008 fortgefahren. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Eigenschaften der Reproduktionschargen LMP_007 und _008 mit Vergleich LMP_006.

Polymer-charge	d_p / μm	PDI	A_s / m^2/g	$V_{p,s}$ / mL/g	ϕ_{50} / \AA	Mesoporen / %	C / %	H / %	O / %
LMP_007	3,17	1,004	1137	0,73	26	40,5	62,34	7,87	29,49
LMP_008	3,38	1,003	1197	0,74	25	40,7	62,11	7,79	30,07
LMP_006	4,33	1,008	1101	1,29	47	56,5	90,75	8,45	1,17

Sowohl die Porositätskennndaten als auch die Partikelgröße unterscheiden sich von den Standardpolymeren, die Tendenz geht allerdings in Richtung des angestrebten Bereichs. Die Reproduktion der Synthesestrategie von SCHÜTZE für Methacrylate wird daher als erfolgreich eingestuft. Ausgehend von der angewendeten Syntheserezeptur ist es nun möglich, Variationen in Bezug auf Monomere, Porogene und Syntheseparameter durchzuführen.

3.2.3 Funktionalisierung von Polymeren auf Methacrylatbasis

Im Vorfeld zur Synthese der Forschungschargen für die in Abschnitt 3.2.1 formulierten Themenkomplexe muss die Funktionalisierung der Polymethacrylate thematisiert werden, da ohne diese keine IC-Charakterisierung möglich ist. In den vergangenen Jahrzehnten war die Entwicklung neuer Ionenaustauscher basierend auf verschiedensten Funktionalisierungsmethoden Forschungsgegenstand im Arbeitskreis SEUBERT. Daher liegen zu diesem Thema bereits Arbeiten von KALTZ vor, die sich mit der Pfropfpolymerisation zur Herstellung von Anionenaustauschern auf Basis von DVB-EVB-Polymeren beschäftigen.^[151] Da die Methode bereits weit ausgereift ist, soll sie als Standardfunktionalisierungsmethode für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Forschungspolymere dienen. Dazu muss zunächst evaluiert werden, ob die Übertragung der Synthesevorschrift von Poly-DVB-EVB auf Polymethacrylate grundsätzlich möglich ist.

Im Rahmen eines Forschungspraktikums wurde von PROTHMANN die Anwendung einer hydrophoben sowie einer hydrophilen Variante der radikalischen Pfropfpolymerisation auf noch vorhandenen Polymethacrylat-Chargen von SCHÜTZE untersucht.^[226] Unter den verwendeten Polymerchargen befanden sich Polymere basierend auf verschiedenen Methacrylaten (EGDMA, GMA, THFMA) sowie Polymere, die hauptsächlich auf Acrylatverbindungen (Butandiol-diäcrylat [BDDA]) basieren.

Die hydrophile Variante der Polymerisation wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Polymer: 1,50 g suspendiert in 10 mL Ethanol
- Reinstwasser als Reaktionsmedium: 35 mL
- Ionisches Monomer VB-DEMA als funktionelle Gruppe: 1,24 mmol
- Initiator KPS: 1,36 mmol

Die hydrophobe Variante der Reaktion wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Polymer: 1,50 g suspendiert in 11,25 mL Reinstwasser
- Reinstwasser-Aceton-Gemisch als Reaktionsmedium: 80 mL Wasser & 4,5 mL Aceton
- Ionisches Monomer VB-DEMA als funktionelle Gruppe: 1,47 mmol
- Initiator Dibenzoylperoxid (BPO): 1 mmol gelöst in Aceton

Bei beiden Methoden betrug die Polymerisationstemperatur 70 °C und die Dauer der Polymerisation vier Stunden, im Anschluss erfolgten verschiedene Waschschr

Die Unterscheidung der Reaktionsführungen in „hydrophil“ und „hydrophob“ ergibt sich aus den Eigenschaften der eingesetzten Initiatoren sowie der Reaktionsmedien. Bei der hydrophilen Variante ist der Radikalstarter KPS wasserlöslich und das Medium Wasser/Ethanol hydrophil, bei der hydrophoben Variante ist der Radikalstarter in Wasser unlöslich und das Medium Aceton/Wasser hat einen hydrophoberen Charakter. Je nach Hydrophilie des eingesetzten Polymers können Unterschiede in der Benetzbarkeit durch das Reaktionsmedium vorliegen, sodass durch die Wahl der Reaktionsführung die Diffusion des Radikalstarters zur Polymeroberfläche erschwert oder vereinfacht werden kann. Die genaue Untersuchung der radikalischen Pfropfpolymerisation ist Gegenstand der Arbeit von KALTZ und nicht Thema der vorliegenden Arbeit. Daher werden die verwendeten Methoden sowie Änderungen am Reaktionsablauf nicht detailliert betrachtet, sondern im Zuge der jeweiligen Polymethacrylat-Funktionalisierung erwähnt, insofern sie relevant sind.

Diejenigen Polymerchargen, die zum Großteil auf Methacrylaten basieren, wurden im Rahmen des Forschungsprojektes mittels beider Pfropfpolymerisationsvarianten erfolgreich funktionalisiert. Lediglich die Chargen, die hauptsächlich auf Acrylaten basieren, wurden nicht erfolgreich in Ionenaustauscher überführt, was durch die veränderte Stabilisierung des entstehenden Radikals durch die fehlende Methylgruppe erklärt wurde. Abbildung 35 zeigt die hydrophobe Funktionalisierung des Polymers JP009 (75% EGDMA, 25% THFMA).

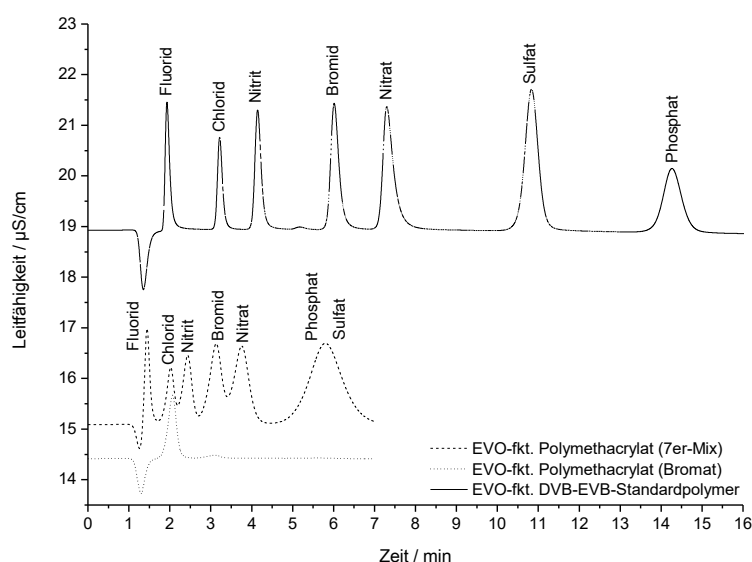


Abbildung 35: Chromatogramm eines funktionalisierten Polymethacrylats (JP009: 75% EGDMA, 25% THFMA) und eines funktionalisierten Poly-DVB-EVB (AKP-P-116); Eluent: 3,5 mM Na_2CO_3 ; Säule: 100 x 4 mm; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min.

Das obere Chromatogramm zeigt als Vergleich das als Charge AK-P-116 hydrophob pfpfopolymerisierte Standardpolymer LMP_006. Es wird deutlich, dass die Funktionalisierungsmethode generell geeignet ist, um funktionelle Austauscherguppen am Polymethacrylat anzubringen. Gleichzeitig ist jedoch erkennbar, dass die Kapazität der Säule deutlich geringer ist als die der Vergleichssäule und dass die Peakformen und die Auflösung nicht akzeptabel sind. Die Anwendung der hydrophilen Reaktionsvariante liefert eine noch schlechtere Trennung der Analyten, sodass diese von vornherein ausgeschlossen wird. Da die Art der Funktionalisierung grundsätzlich für Polymethacrylate durchführbar ist und die Optimierung des Verfahrens parallel in einer anderen Forschungsarbeit thematisiert wird, wird die radikalische Pfpfopolymerisation als Standardmethode ausgewählt. Mit ihrer Hilfe sind die Forschungschargen unter gleichen Bedingungen funktionalisierbar, sodass im Anschluss Vergleiche der Eigenschaften der Polymere angestellt werden können. Weiterhin wird klar, dass sich die Auswahl der Monomere auf Methacrylate beschränken muss und aufgrund der fehlenden Eignung für die Funktionalisierungsmethode nicht in Frage kommen.

Um nun zu überprüfen, ob die Funktionalisierung auch auf die im Rahmen dieser Arbeit neu hergestellten Reproduktionschargen anwendbar ist, wird die Charge LMP_007 (EGDMA, BDDMA, THFMA) eingesetzt. Es wird eine durch KALTZ angepasste Variante der hydrophoben Reaktionsführung mit folgenden Parametern angewendet: 2,00 g Polymer, 0,705 g VB-DEMA (2,50 mmol), 0,24 g BPO (1,00 mmol), 114 mL Reinstwasser und 6 mL Aceton bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einer Dauer von 4 Stunden.

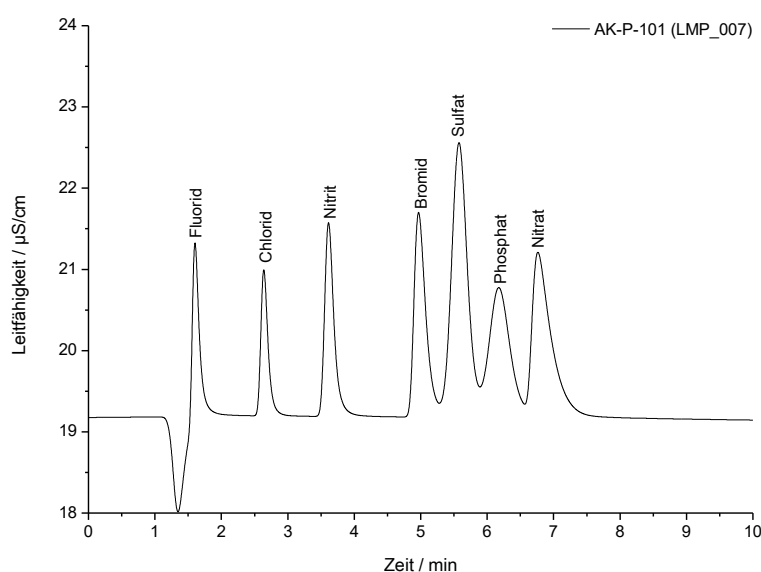


Abbildung 36: Hydrophobe Pfpfopolymerisation an LMP_007. IC-Bedingungen analog Abb. 35.

Abbildung 36 zeigt das Chromatogramm, welches nach der Funktionalisierung von LMP_007 erhalten wurde. Ein direkter Vergleich zur Charge *JP007* ist nicht möglich, da es sich um unterschiedliche Ausgangspolymere handelt. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Erhöhung der eingesetzten Menge an ionischem Monomer von 1,47 auf 2,60 mmol mit einer höheren Kapazität einhergeht. Zudem ist die Auflösung der Peaks deutlich verbessert. Interessant ist die Veränderung der Selektivität im Vergleich zur Poly-DVB-EVB-Säule. Die Selektivität für die divalenten Anionen Sulfat und Phosphat ist auf der Polymethacrylsäule weniger stark ausgeprägt als auf der Standardsäule. Beide Analyten eluieren deutlich früher und finden sich im Chromatogramm nun zwischen Bromid und Nitrat. Beobachtungen dieser Art machte SCHÜTZE in ihrer Arbeit bereits beim Vergleich einer THFMA-basierten Säule mit einer Poly-DVB-EVB-Säule.^[13]

Das Ergebnis der hydrophoben Pfropfpolymerisation als Funktionalisierungsmethode der Reproduktionscharge LMP_007 wird generell als zufriedenstellend eingestuft, da eine Auswertung aller Analyten in Bezug auf chromatographische Eigenschaften der Polymere hinreichend gut möglich ist. Die Methode wird somit zur Charakterisierung eingesetzt werden.

Die im Verlauf der Arbeit weiteren angewendeten Funktionalisierungsmethoden, die sich von der Pfropfpolymerisation unterscheiden, werden in den jeweiligen Abschnitten vorgestellt.

3.2.4 Variation des Quervernetzeranteils

In der Literatur ist eine Vielzahl an Veröffentlichungen zu finden, die sich mit der Variation des Quervernetzeranteils im Monomergemisch bei der Herstellung sphärischer Polymethacrylate beschäftigen. Diese zielen dabei meist auf die Untersuchung der mechanischen und chemischen Eigenschaften der erzeugten Partikel, nicht jedoch auf den direkten Einfluss des Quervernetzeranteils auf sich anschließende chromatographische Anwendungen, ab.

ROICE et al. berichteten 2003 von der Synthese eines Polymethylmethacrylat-*co*-Glyceroldimethacrylat-Harzes für die Festphasenpeptidsynthese unter Verwendung unterschiedlicher Anteile des Quervernetzers im Bereich von 2-20 mol-%.^[227] Zwei Jahre später erfolgte von denselben Autoren eine ähnliche Untersuchung, welche sich mit der Suspensionscopolymerisation von Styrol mit unterschiedlichen Mengen an Glyceroldimethacrylat beschäftigt.^[228] Im Jahr 2013 präsentierte UGUZDOGAN seine Arbeit zur Herstellung von Poly-(glyceroldimethacrylat-*co*-glycerol-1,3-diglycerolatdiacrylat)-Partikeln, worin er unter anderem den Einfluss der Zusammensetzung des Monomergemisch auf die Partikelgröße untersuchte.^[229]

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung zweier Gruppen an Polymerpartikeln (vergl. Tabelle 17), welche auf den Monomeren EGDMA, BDDMA und THFMA basieren. Diese wurden bereits für die Reproduktionssynthesen in Abschnitt 3.2.2 eingesetzt. Die Zielsetzung ist hierbei nicht ausschließlich auf die erfolgreiche Herstellung hydrophiler, chromatographietauglicher Partikel und deren Charakterisierung bezogen. Der Fokus liegt auch auf der sich anschließenden Untersuchung des Einflusses der Monomerzusammensetzung der Partikel auf deren Trenneigenschaften in der HPLC und der IC.

Tabelle 17: Polymerchargen der Variation des Quervernetzeranteils.

	Polymer-charge	Monomer 1	Monomer 2	Monomer 3	Anpassung Syntheseparameter
Polymergruppe 1	LMP_008	EGDMA 50%	BDDMA 50%	-	
	LMP_021	-	BDDMA 100%	-	Monomer: ausschließlich BDDMA zur Vermeidung sekundärer Teilchen
	LMP_036	EGDMA 75%	BDDMA 25%	-	
	LMP_023	-	BDDMA 100%	-	Porogen: ausschließlich Toluol anstatt Toluol/Linalool
	LMP_024	-	BDDMA 100%	-	Tensid: Airvol 805 durch SDS ersetzt
	LMP_025	-	BDDMA 100%	-	Verringerte SL-Menge und erhöhte Porogenmenge
	LMP_079	-	BDDMA 100%	-	Vorquellemulsion: 0,5fach
	LMP_080	-	BDDMA 100%	-	Vorquellemulsion: 2fach
Polymergruppe 2	LMP_007	EGDMA 50%	BDDMA 50%	THFMA 3,6 mL	
	LMP_014	EGDMA 80%	BDDMA 20%	THFMA 3,6 mL	
	LMP_015	EGDMA 20%	BDDMA 80%	THFMA 3,6 mL	
	LMP_022	-	BDDMA 100%	THFMA 3,6 mL	

Die Löslichkeitseigenschaften der eingesetzten Monomere weisen deutliche Unterschiede auf, wie bereits in Tabelle 15 ersichtlich ist.

- Wasserlöslichkeit:

$$\text{EGDMA (1086 mg/L)} > \text{BDDMA (243 mg/L)} > \text{THFMA (19 mg/L)}$$

- Octanol-Wasser-Koeffizient:

$$\text{BDDMA (3,1)} > \text{EGDMA (2,4)}$$

- HILDEBRAND-Parameter:

$$\text{EGDMA (18,2 MPa}^{1/2}) \sim \text{BDDMA (18,4 MPa}^{1/2})$$

Anhand der Eigenschaften wird erwartet, dass diejenigen Synthesen, die ausschließlich mit BDDMA, bzw. BDDMA und THFMA durchgeführt werden, am erfolgreichsten sein werden, da diese Monomere in der Theorie durch ihre geringe Wasserlöslichkeit am besten zum UGELSTAD-System passen. In den folgenden beiden Abschnitten werden zunächst die Synthesen und die Charakterisierung beider Polymergruppen dargestellt. Im Anschluss erfolgt eine vergleichende Betrachtung des Einflusses der Monomer-, bzw. Quervernetzerzusammensetzung auf die Retentionseigenschaften.

3.2.4.1 Synthese und Charakterisierung der EGDMA-BDDMA-Copolymere

Die erste Gruppe an Polymeren im Rahmen der Variation des Quervernetzeranteils besteht lediglich aus den beiden funktionellen Monomeren EGDMA und BDDMA. Neben der Variation der Monomerzusammensetzung wird bei diesem Syntheseblock eine Anpassung der Syntheseparameter durchgeführt. Dies geschieht, da die Eigenschaften der Reproduktionschargen aus Abschnitt 3.2.2 zwar hinreichend gut sind, um mit den Partikeln weiterzuarbeiten, jedoch in Bezug auf Größe, Porosität, Sekundärteilchen und Agglomeration noch Potenzial für Optimierung gegeben ist. Daher sollen der Partikeldurchmesser erhöht und die porösen Eigenschaften noch näher an das Standardpolymer herangeführt werden. Um dem ökonomischen Aspekt der Herstellung von Säulenmaterialien Rechnung zu tragen, ist eine Verringerung der Sekundärteilchen und der Agglomerate, welche nicht für die Funktionalisierung einsetzbar sind, erstrebenswert.

Ausgehend von der Polymerrezeptur LMP_008 (Reproduktionscharge aus Abschnitt 3.2.2), welches sich aus 50% EGDMA und 50% BDDMA zusammensetzt, werden folgende Anpassungen an den Syntheseparametern vorgenommen:

- Unterschiedliche Mengen an BDDMA (25% und 75%) – LMP_021 und LMP_036
- Porogen: ausschließlich Toluol – LMP_023
- Tensid: Natriumdodecylsulfat (SDS) anstelle Airvol 805 – LMP_024
- Verringerte SL-Menge bei erhöhter Porogenmenge – LMP_025
- Verringerte und erhöhte Menge an VQE – LMP_079 und LMP_080

Während die Chargen LMP_008, LMP_021 und LMP_036 also diejenigen Chargen sind, bei denen eine Variation des Quervernetzeranteils durchgeführt wurde, handelt es sich bei den restlichen Chargen um die bereits erwähnten Variationen zur Verbesserung der Partikeleigenschaften. Zunächst werden die letztgenannten Polymere betrachtet.

Abbildung 37 zeigt die REM-Aufnahmen der durch Variation des Porogens und des Tensids erhaltenen Polymerpartikel. Die Charge LMP_023 wird mit der Zielsetzung synthetisiert, die Porosität der Partikel, im Speziellen den mittleren Porendurchmesser sowie den Anteil an Mesoporen, dem Standardpolymer unter Beibehaltung einer guten Morphologie anzunähern. Charge LMP_024 enthält die Zielstellung, den Anteil an Agglomeraten in der Gesamtcharge im Vergleich zu LMP_008 zu reduzieren.

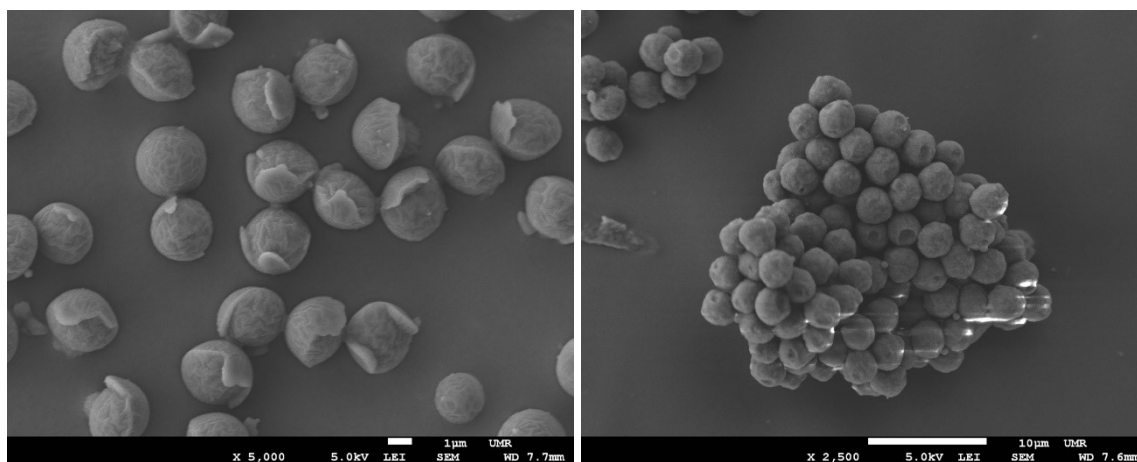


Abbildung 37: Links: LMP_023, Synthese mit Toluol als Porogen; $d_p = 3,04 \mu\text{m}$. Rechts: LMP_024, Synthese mit SDS als Tensid; $d_p = 3,07 \mu\text{m}$.

Anhand der mikroskopischen Aufnahmen wird deutlich, dass die Syntheseanpassung der Charge LMP_023 nicht zu Partikeln mit der gewünschten Morphologie, also zu sphärischen Partikeln ohne Fehlstellen führt. Auch konnte mit dem Austausch des Tensids keine Verringerung der Agglomeration der Partikel beobachtet werden, wie in der Abbildung rechts beispielhaft zu erkennen ist. Die Auswertung von iSEC-Messungen zeigt zudem keine Annäherung der Porositätsdaten an die Zielwerte, welche das Standard-DVB-EVB-Polymer

erreicht. Beide Ansatzpunkte zur Syntheseanpassung werden aus diesem Grund verworfen, eine vertiefte Auswertung der Charakterisierung der Polymere erfolgt nicht.

Abbildung 38 zeigt die Polymerpartikel der Charge LMP_025, welche durch die Veränderung der Mengen an Saatlatex und Porogengemisch (Linalool/Toluol) in der Reaktionsmischung erhalten wurden. Die Zielstellung bei dieser Variation ist die Erzeugung größerer Partikeldurchmesser bei gleichbleibend zufriedenstellender Partikelmorphologie sowie hoher Chargengüte in Bezug auf Sekundärpartikel und Agglomerate. Die Charge basiert auf der Rezeptur des Polymers LMP_021 (100% BDDMA), welches weiter unten vorgestellt wird. LMP_021 enthält Sekundärpartikel, welche durch Polymerisation von Monomer außerhalb der Saatlatextropfen entstehen kann. Dies ist der Fall, wenn die Aufnahmekapazität des Saatlatex für das Monomer erreicht ist. Um die Partikeldurchmesser bei LMP_025 zu vergrößern, wird daher nur die Menge an Porogen erhöht, während die Menge des Monomers unverändert bleibt. Das Gesamtvolumen der organischen Phase wird dadurch beibehalten. Um zusätzlich eine stärkere Quellung der einzelnen Latextropfen herbeizuführen, wird das Volumen an Saatlatex verringert. Das einzusetzende Volumen wird basierend auf einer Zielpartikelgröße von $4\text{ }\mu\text{m}$ (entsprechend einem Partikelvolumen von $33,5\text{ }\mu\text{m}^3$) berechnet.

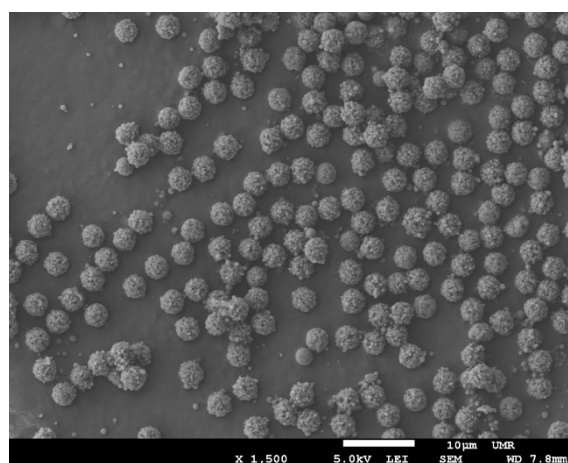


Abbildung 38: LMP_025, Rezeptur basierend auf LMP_021 mit verringerter Saatlatex-Menge und erhöhter Porogenmenge; $d_p = 3,54\text{ }\mu\text{m}$.

Die Anpassung der Syntheserezeptur führt zu einer geringfügigen Vergrößerung des d_p von $3,11\text{ }\mu\text{m}$ (LMP_021) auf $3,54\text{ }\mu\text{m}$ (LMP_025). Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen jedoch eine hohe Anzahl sekundärer Partikel. Zudem sind aufgrund erhöhter Staudrücke in der iSEC und ausbleibender Kapazität in der IC keine weiteren Charakterisierungsmöglichkeiten vorhanden. Aus diesen Gründen ist auch diese Syntheseanpassung, trotz erreichter Vergrößerung des Partikeldurchmessers, nicht zielführend und daher zu verwerfen.

Abbildung 39 zeigt REM-Aufnahmen der Polymerpartikel, welche durch Variation der Menge an eingesetzter Vorquellemulsion erhalten wurden. Auch diese beiden Chargen basieren auf der Rezeptur von LMP_021. Zielsetzung dieses Variationsansatzes ist die Beurteilung des Einflusses der Menge an eingesetzter Vorquellemulsion auf die Quellung des Saatlatex und damit auf die zu erreichenden Partikeldurchmesser sowie die Beurteilung des Einflusses auf die Porosität der Partikel. Es wurde je eine Charge an Polymer mit geringer Menge an VQE (LMP_79 mit 0,5facher Menge in Bezug auf LMP_021), mit der Standardmenge und mit erhöhter Menge an VQE (LMP_080 mit 2facher Menge in Bezug auf LMP_021) hergestellt. Die Charge LMP_021 basiert auf dem Saatlatex KLSL_061, während die anderen beiden Chargen auf Basis von KFSL_001 synthetisiert wurden. Die Tröpfchengrößen der Latices unterscheiden sich lediglich in der zweiten Nachkommastelle ($1,14\text{ }\mu\text{m}$ im Vergleich zu $1,12\text{ }\mu\text{m}$), weshalb von einer guten Vergleichbarkeit der resultierenden Polymerpartikel ausgegangen werden kann.

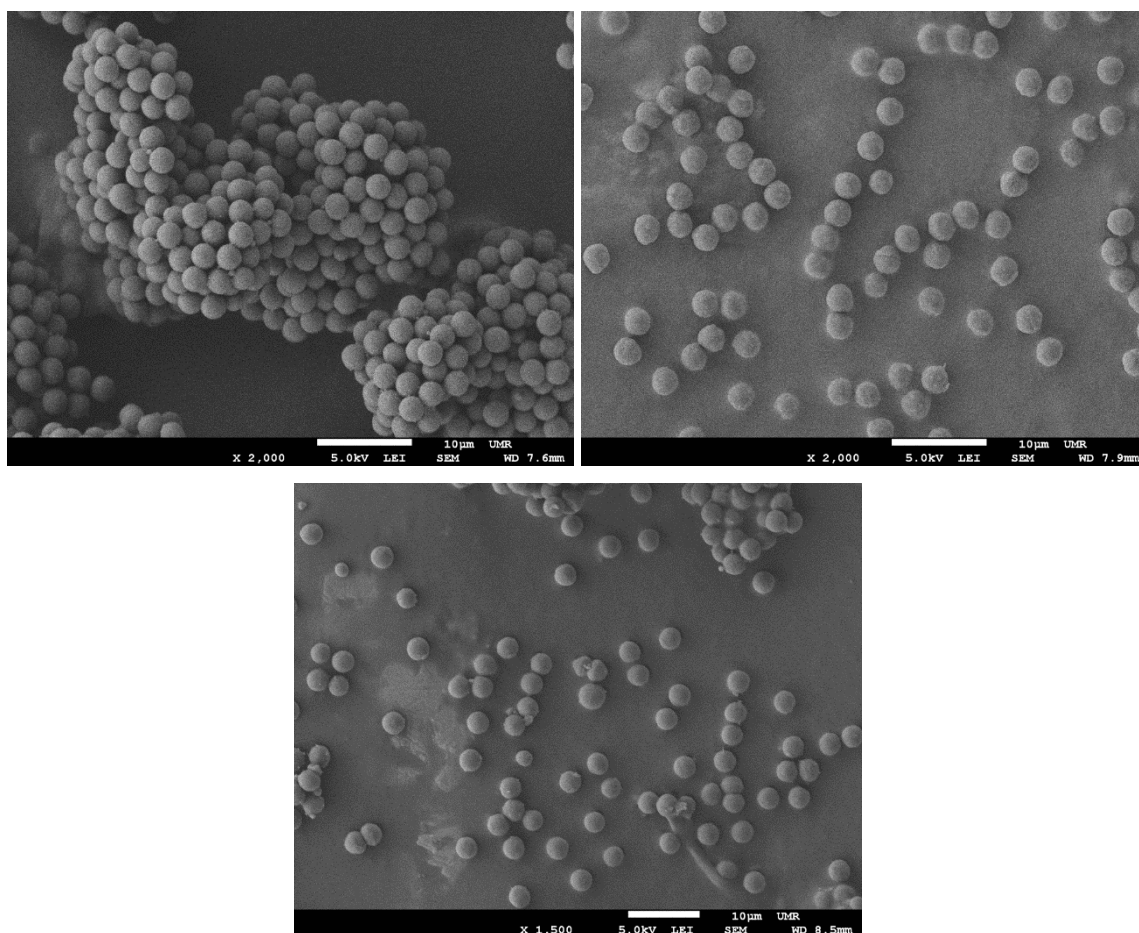


Abbildung 39: Links: LMP_079 mit halbierter VQE-Menge; Rechts: LMP_080 mit verdoppelter VQE-Menge; Unten: LMP_021 mit Standardmenge an VQE.

Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Veränderung der eingesetzten Menge an Vorquell-emulsion morphologisch zufriedenstellende Polymerchargen liefert. Obwohl bei LMP_079 zwar zunächst augenscheinlich eine erhöhte Agglomeration vorliegt, ist es möglich, durch die Porenextraktion und den Siebprozess eine chromatographietaugliche Polymerfraktion zu erhalten. Eine Charakterisierung der drei Chargen erfolgt somit anhand Rasterelektronenmikroskopie und iSEC. Tabelle 18 gibt einen Überblick über die Eigenschaften der Polymere in Bezug auf Partikelgröße und Porosität.

Tabelle 18: Eigenschaften der Polymerchargen der VQE-Variation, LMP_079, _021 und _080.

Polymer-charge	Saatlatex	Menge an VQE	d_p / μm	PDI	A_s / m^2/g	$V_{p,s}$ / mL/g	ϕ_{50} / \AA	Mesoporen / %
LMP_079	KFSL_001	0,5	2,75	1,004	1248	0,77	25	39,0
LMP_021	KLSSL_061	1	3,11	1,023	1285	0,75	23	38,0
LMP_080	KFSL_001	2	2,99	1,003	1252	0,73	23	38,8

Die Ergebnisse in Tabelle 18 zeigen, dass die Variation der eingesetzten Menge an VQE nicht den erwarteten Trend in Bezug auf den Partikeldurchmesser liefert. Die Charge LMP_080 mit der höchsten Menge weist nur den zweitgrößten Partikeldurchmesser auf. Dies kann jedoch trotz der sehr ähnlichen Tropfendurchmesser der eingesetzten Latices auf den Einsatz unterschiedlicher Chargen zurückzuführen sein. Die beiden Chargen, die aus einer Latexcharge hergestellt wurden, zeigen das erwartete Verhalten eines Anstiegs des d_p mit erhöhter Menge VQE, es kann jedoch nicht von einem Trend gesprochen werden, da nur zwei Messpunkte vorhanden sind. In Bezug auf die Porositätsdaten der erhaltenen Polymere ist mit der Variation der VQE keine Annäherung an die Zielwerte für Poly-DVB-EVB-Partikel zu erkennen. Die Charakterisierung der drei Polymerchargen liefert keine Hinweise auf optimierte Partikeleigenschaften, sodass auch dieser letzte Optimierungsansatz verworfen wird.

Da die vorgestellten Ansätze zur Optimierung der Partikeleigenschaften des EGDMA-BDDMA-Copolymers nicht zielführend sind, wird die Variation des Quervernetzeranteils innerhalb der Polymergruppe 1 (vergl. Tabelle 17) basierend auf der Reproduktionscharge LMP_008 durchgeführt. Mit dem Ziel der Untersuchung des Einflusses der beiden verwendeten Monomere auf verschiedene chromatographische Eigenschaften wird die Synthese der drei Zusammensetzungen 100% BDDMA (LMP_21), 50% BDDMA (LMP_008) sowie 25% BDDMA (LMP_036) angestrebt.

Abbildung 40 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der drei Polymere, welche mit variiertem Anteil an BDDMA hergestellt wurden.

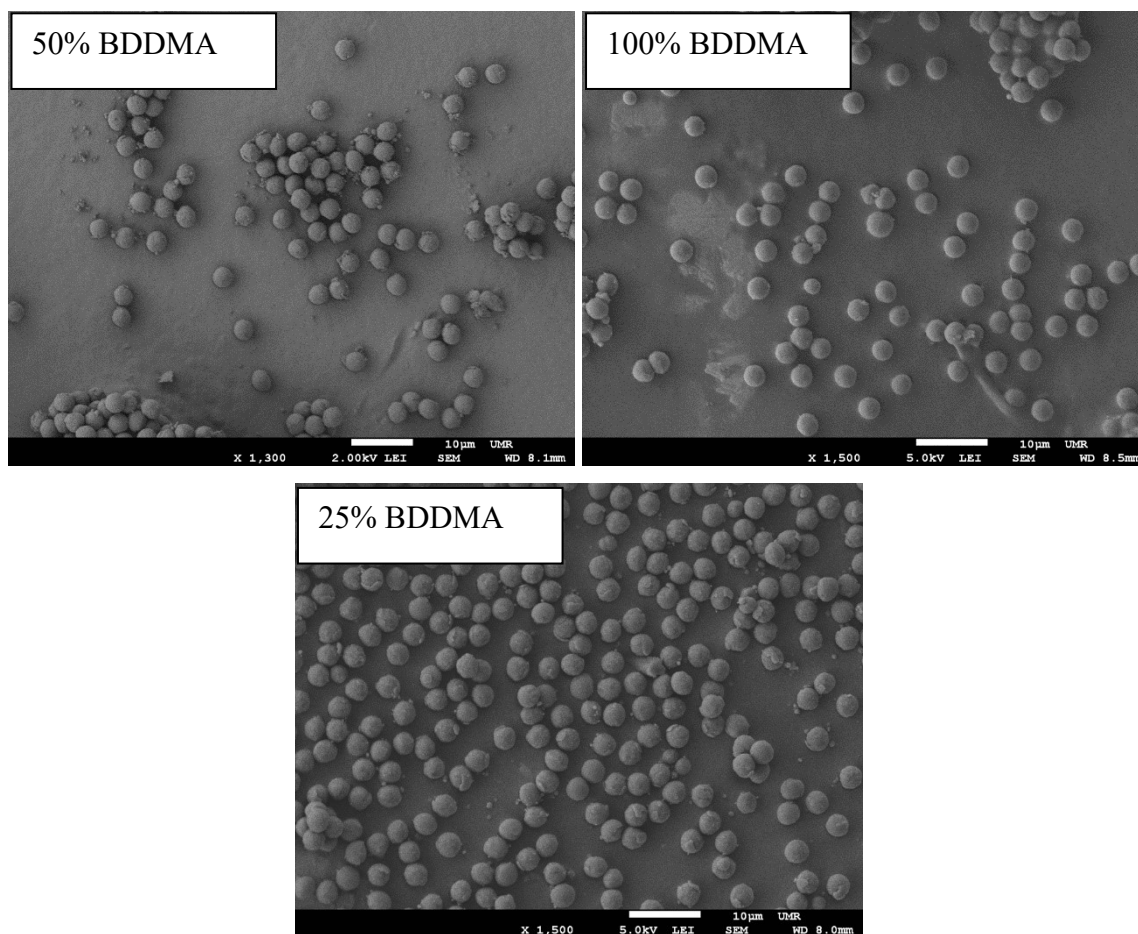


Abbildung 40: Systematische Variation des Quervernetzeranteils eines EGDMA-BDDMA-Copolymers. Links: LMP_008; Rechts: LMP_021; Unten: LMP_036.

Die Aufnahmen zeigen, dass die drei Polymerchargen bezüglich der gewünschten sphärischen Form und der Anzahl an Sekundärpartikeln als chromatographietauglich einzuordnen sind.

In Tabelle 19 ist eine Übersicht über die mittels iSEC und Rasterelektronenmikroskopie ermittelten Eigenschaften der Polymere gegeben.

Tabelle 19: Eigenschaften der Polymerchargen LMP_008, _021 und _036 (Quervernetzeranteil).

Polymer-charge	d_p / μm	PDI	A_s / m^2/g	$V_{p,s}$ / mL/g	ϕ_{50} / \AA	Mesoporen / %
LMP_008	3,38	1,003	1197	0,74	25	40,7
LMP_021	3,11	1,023	1285	0,75	23	38,0
LMP_036	3,28	1,009	884	0,58	26	40,7

Die beiden zusätzlich zur Reproduktionscharge LMP_008 synthetisierten Chargen LMP_021 und LMP_036 sind in ihren Porositätseigenschaften dem Polymer 008 ähnlich, wobei die Partikel mit dem geringsten Anteil an BDDMA (LMP_036 mit 25% BDDMA) eine deutlich verringerte spezifische Oberfläche einhergehend mit einem kleineren Porenvolumen sowie einem größeren Porendurchmesser aufweisen. Die Partikelgrößen ähneln sich, sind jedoch deutlich kleiner als der angestrebte Zielwert von etwa 4 μm . Da die beiden Monomere BDDMA und EGDMA sich durch die Länge der Kohlenstoffkette und dadurch auch in ihrer Flexibilität unterscheiden, ist es möglich, dass sich Polymernetzwerke unterschiedlicher Art ausbilden.

Anhand der Daten der Elementaranalytik in Tabelle 20 lässt sich zeigen, dass der Einbau beider Monomere in das Copolymer möglich ist und es sich nicht nur um Homopolymere jeweils eines Monomers handelt.

Tabelle 20: Vergleich der Elementzusammensetzung (berechnet und gemessen).

Polymer-charge	C / % (ber.)	H / % (ber.)	O / % (ber.)	C / % (gem.)	H / % (gem.)	O / % (gem.)
LMP_008	62,15	7,57	30,29	62,11	7,79	30,07
LMP_021	63,70	8,02	28,28	63,60	8,26	27,76
LMP_036	61,37	7,35	31,29	61,37	7,57	30,83

Die Berechnung der Elementzusammensetzung erfolgt unter Vernachlässigung des eingesetzten Saatlatex und Initiators, weshalb Abweichungen zwischen den errechneten und tatsächlichen Werten auftreten können. Die Daten zeigen jedoch trotzdem, dass beide Monomere wie erwartet an der Polymerisation teilgenommen haben. Da das Monomer BDDMA durch die längere Kohlenstoffkette einen niedrigeren Anteil an Sauerstoff im Molekül aufweist als EGDMA, sollte der Sauerstoffanteil der Copolymere mit steigendem BDDMA-Anteil sinken. Dies ist, wie Tabelle 20 zeigt, der Fall. Der Sauerstoffanteil steigt von 27,76% (100% BDDMA) über 30,07% (50% BDDMA) auf 30,83% (25% BDDMA).

Die Untersuchung der Chargen mittels Elektronenmikroskopie und die Aufarbeitung durch das Sieben zeigt, dass die Charge mit 100% BDDMA (LMP_021) den geringsten Anteil an Sekundärpartikeln sowie Agglomeraten aufweist. Dies bestätigt die zuvor getroffene Annahme, dass BDDMA aufgrund der deutlich geringeren Wasserlöslichkeit im Vergleich zu EGDMA besser für das UGELSTAD-Verfahren geeignet ist.

In Abschnitt 3.2.2 wurde bereits festgelegt, dass die Größen- sowie Porositätseigenschaften der Methacrylatpolymere aus der Reproduktion den Zielwerten der Standardpolymere hinreichend ähnlich sind. Die drei Chargen innerhalb der Variation des Quervernetzeranteils (Polymergruppe 1 - BDDMA-EGDMA) weisen Eigenschaften auf, die den Reproduktionschargen entsprechen. Daher werden die Synthesen als erfolgreich bewertet, sodass die Partikel durch eine Verwendung in HPLC und IC charakterisiert werden können.

Abbildung 41 zeigt die chromatographische Trennung der sieben Standardanionen auf den Anionenaustauschern der Polymergruppe 1. Es wird deutlich, dass die Funktionalisierung nach KALTZ erfolgreich durchgeführt werden konnte, jedoch keine Basislinientrennung aller Analyten möglich ist. Durch Verwendung von Einzelstandards kann die isolierte Betrachtung der einzelnen Analyten erfolgen.

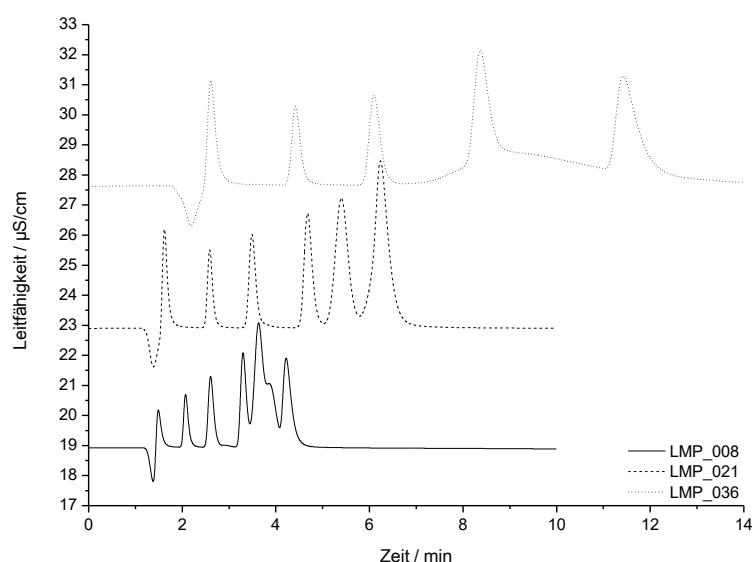


Abbildung 41: Chromatogramme der nach KALTZ funktionalisierten Polymethacrylate der Polymergruppe 1; Eluent: 7,5 mM Na_2CO_3 + 0,75 mM NaOH; Säule: 100 x 4 mm; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min.

Eine detailliertere Auswertung der Trenneigenschaften in der Chromatographie mit Bezug zu den hydrophilen Eigenschaften der Polymere erfolgt gemeinsam mit der Betrachtung der Chargen aus Polymergruppe 2.

3.2.4.2 Synthese und Charakterisierung der EGDMA-BDDMA-THFMA-Terpolymere

Die zweite Polymergruppe im Rahmen der Variation des Quervernetzeranteils besteht erneut aus den funktionellen Monomeren EGDMA und BDDMA (vergl. Tabelle 17). Zusätzlich wird als funktionelles Monomer das epoxygruppenhaltige Methacrylat THFMA eingesetzt.

Die Syntheserezeptur basiert in diesem Fall auf der Reproduktionscharge LMP_007. Mit dem Ziel der Untersuchung des Einflusses der Monomerzusammensetzung auf verschiedene chromatographischen Eigenschaften wird die Synthese der Chargen mit 100% BDDMA (LMP_022), 80% BDDMA (LMP_015), 50% BDDMA (LMP_007) sowie 20% BDDMA (LMP_014) angestrebt. Der Anteil THFMA an der Gesamtmenge aller Monomere bleibt jeweils konstant bei 10%. Auf eine zusätzliche Optimierung der Syntheserezeptur von LMP_007 wird aufgrund der negativen Ergebnisse aus Polymergruppe 1 verzichtet.

Die Verwendung von THFMA erfolgt, da anhand der Reproduktionssynthesen in Abschnitt 3.2.2 gezeigt werden konnte, dass der zusätzliche Einsatz dieses schwer wasserlöslichen Monomers die Entstehung sekundärer Partikel weder begünstigt noch verhindert. Daher ist ein weiteres Ziel, neben der Charakterisierung der Trenneigenschaften, mit Polymergruppe 2 solche Partikel zu erzeugen, welche durch die Epoxygruppe möglicherweise hydrophilere Eigenschaften aufweisen als die Polymere aus Gruppe 1 und zudem weiteren Funktionalisierungsmethoden zugänglich sind.

Abbildung 42 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der vier Terpolymere, welche mit variiertem Anteil an BDDMA hergestellt wurden. Die Chargen LMP_014 und LMP_015 sind jeweils in einer Detail- und einer Übersichtsaufnahme dargestellt.

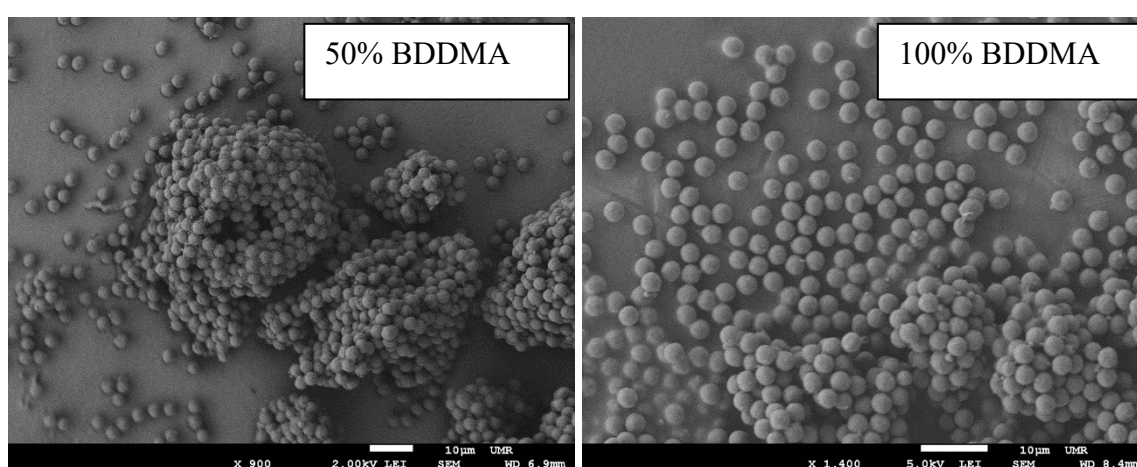
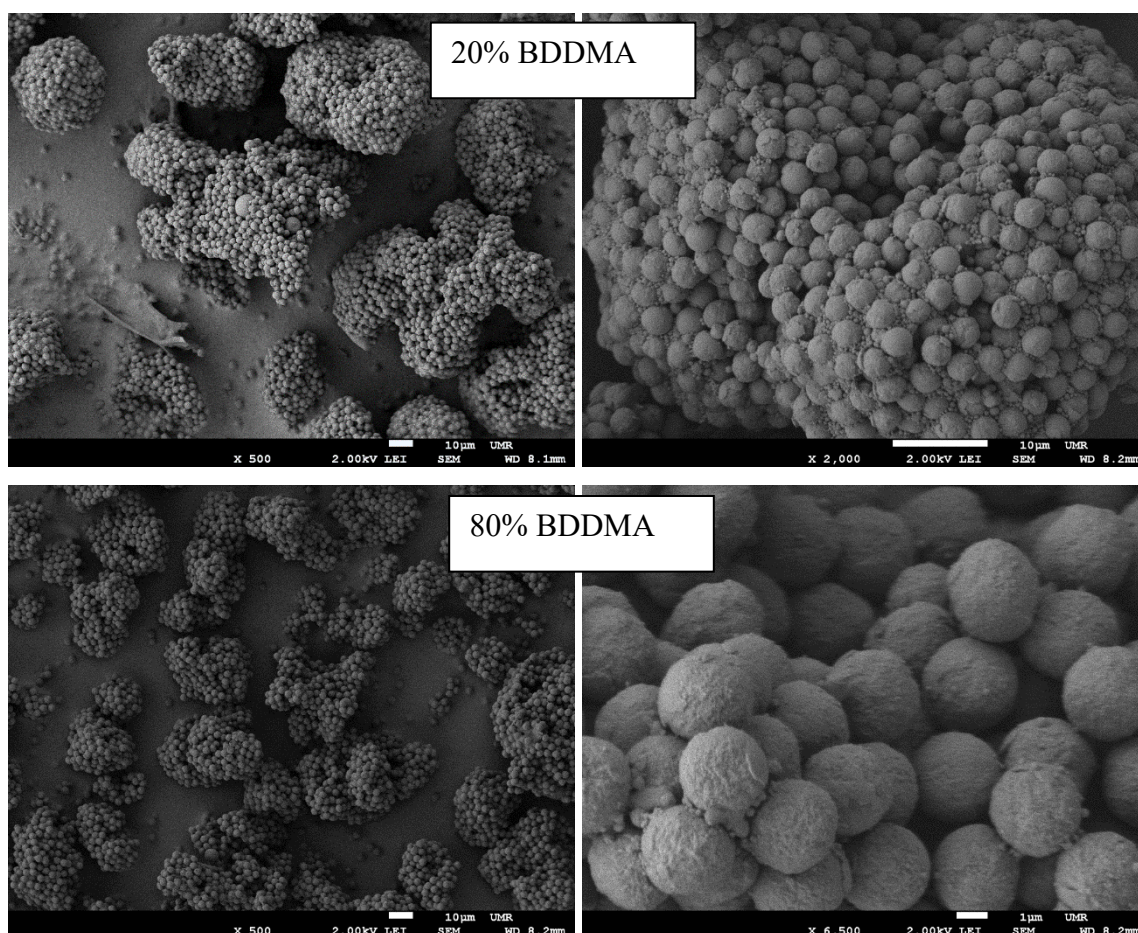


Abbildung 42: Systematische Variation des Quervernetzeranteils eines EGDMA-BDDMA-THFMA-Terpolymers. Links: LMP_007; Rechts: LMP_022



Fortsetzung Abbildung 42: Systematische Variation des Quervernetzeranteils eines EGDMA-BDDMA-THFMA-Terpolymers.; Oben: LMP_014 (Übersichts- und Detailaufnahme); Unten: LMP_015 (Übersichts- und Detailaufnahme).

Wie zuvor bei Polymergruppe 1 wird der Anteil sekundärer Partikel in den Chargen anhand von Mikroskopie sowie der Siebbarkeit der Polymere beurteilt. Die Aufnahmen in Abbildung 42 zeigen, dass lediglich Charge 022, welche neben THFMA nur BDDMA enthält, eine hinreichend geringe Anzahl an Sekundärpartikeln aufweist. Dadurch wird erneut die Annahme verifiziert, dass BDDMA sich deutlich besser als Monomer eignet als EGDMA. Dies bestätigen auch die Chargen _014 und _015, welche neben einer hohen Anzahl großer Agglomerate auch viele Sekundärpartikel enthalten, wobei deren Anteil in Charge _014 (20% BDDMA) noch deutlich höher ist als in Charge _015 (80% BDDMA). Abgesehen von LMP_022 enthalten die Terpolymere alle eine zu hohe Anzahl an Sekundärpartikeln und Agglomeraten um sie als chromatographietauglich im Sinne eines kommerziellen Einsatzes einstufen zu können, da ein zu großer Teil der Chargen verworfen werden müsste. Durch das Sieben ist es jedoch möglich, kleine Fraktionen nicht-agglomerierter, sphärischer Partikel zu

erhalten, sodass alle Chargen aus Polymergruppe 2 zumindest für die Untersuchungen des Quervernetzeranteils auf Trenneigenschaften in HPLC und IC eingesetzt werden können.

In Tabelle 21 ist eine Übersicht über die mittels iSEC und Rasterelektronenmikroskopie ermittelten Eigenschaften der Polymere gegeben.

Tabelle 21: Eigenschaften der Chargen LMP_007, _014, _015 und _022 (Quervernetzeranteil).

Polymer-charge	d_p / μm	PDI	A_s / m²/g	V_{P,S} / mL/g	φ₅₀ / Å	Mesoporen / %
LMP_007	3,17	1,004	1137	0,73	26	40,5
LMP_014	3,30	1,008	1003	0,68	27	42,8
LMP_015	3,00	1,004	1224	0,70	23	40,2
LMP_022	3,11	1,012	1288	0,77	24	39,7

Erneut gleichen Porosität und Größe den Methacrylat-Reproduktionschargen, jedoch nicht den Standard-Zielwerten. Da die Rezepturen beider Polymergruppen sich bis auf die Monomierzusammensetzung nicht unterscheiden, entspricht diese Beobachtung den Erwartungen.

Tabelle 22: Vergleich der Elementzusammensetzung (berechnet und gemessen).

Polymer-charge	C / % (ber.)	H / % (ber.)	O / % (ber.)	C / % (gem.)	H / % (gem.)	O / % (gem.)
LMP_007	62,28	7,64	30,08	62,34	7,87	29,48
LMP_014	61,44	7,40	31,16	61,39	7,62	30,61
LMP_015	63,12	7,89	28,99	63,00	8,03	28,45
LMP_022	63,68	8,05	28,27	63,76	8,29	27,80

Die Daten der Elementaranalytik in Tabelle 22 zeigen analog zu Polymergruppe 1 den Trend, dass der Sauerstoffanteil der Terpolymere mit sinkendem BDMMA-Anteil steigt. Der Sauerstoffanteil nimmt von 27,80% (100% BDDMA) über 28,45% (80% BDDMA) und 29,48% (50% BDDMA) auf 30,61% (20% BDDMA) zu. Auch im Falle von Polymergruppe 2 bestätigt der Vergleich von errechneter und gemessener Elementzusammensetzung, dass die eingesetzten Monomere in das Polymer eingebaut wurden.

Abbildung 43 zeigt die chromatographische Trennung der sieben Standardanionen auf den Anionenaustauschern der Polymergruppe 2. Analog zu Polymergruppe 2 zeigt sich, dass die Funktionalisierung nach KALTZ erfolgreich durchgeführt werden konnte, jedoch keine Basislinientrennung aller Analyten möglich ist. Durch Verwendung von Einzelstandards kann die isolierte Betrachtung der einzelnen Analyten erfolgen.

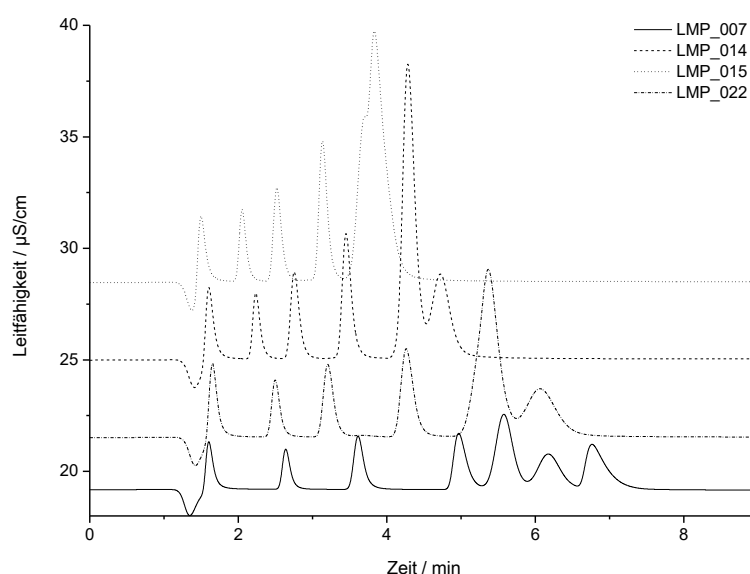


Abbildung 43: Chromatogramme der nach KALTZ funktionalisierten Polymethacrylate der Polymergruppe 2; Eluent: 7,5 mM Na₂CO₃ + 0,75 mM NaOH; Säule: 100 x 4 mm; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min.

Obwohl alle vier Chargen LMP_007, _014, _015 sowie _022 zu große Anteile an Agglomeraten und Sekundärpartikeln enthalten, wird die Variation des Quervernetzeranteils innerhalb Polymergruppe 2, wie im konzeptionellen Ansatz beschrieben, als erfolgreich bewertet, da gesiebte Fraktionen für die Charakterisierung mittels HPLC und IC vorhanden sind. Die Auswertung der Trenneigenschaften in der Chromatographie erfolgt gemeinsam mit der Betrachtung der Polymergruppe 1.

3.2.4.3 Einfluss der Quervernetzerzusammensetzung auf die Trenneigenschaften

Eingangs dieses Abschnitts wurde als weiteres Ziel neben der erfolgreichen Herstellung von Partikeln mit unterschiedlichen Quervernetzeranteilen die Ermittlung und Bewertung von chromatographischen Trenneigenschaften dieser Partikel formuliert. Der Fokus liegt zunächst auf Retentionseigenschaften und nicht auf der Trennleistung. Die Charakterisierung erfolgt mittels RP-HPLC und IC. Anhand der dabei erhaltenen Kenndaten können die Polymere der

beiden Polymergruppen 1 und 2 verglichen sowie eine erste Einschätzung der Hydrophilie im Vergleich zu DVB-EVB-Polymeren vorgenommen werden. Beim Vorliegen deutlich veränderter hydrophiler Eigenschaften bei einer oder mehreren Polymerchargen werden diese zu einem späteren Zeitpunkt vertiefenden Untersuchungen unterzogen (vergl. Abschnitt 3.5).

Für die Beschreibung der Retentionseigenschaften in der RP-HPLC wird der Selektivitätskoeffizient α von Toluol (unpolarer Analyt) in Bezug auf Acetophenon (polarer Analyt) herangezogen. Eingesetzt werden hierbei die noch nicht funktionalisierten Polymere.

Für die Beschreibung der Retentionseigenschaften in der IC wird der Selektivitätskoeffizient α von Bromat in Bezug auf Chlorid genutzt, da ein Ziel dieser Arbeit die Verschiebung des Bromatsignals vor das Chloridsignal ist. Für die Bestimmung werden die Polymere zuvor mit der in Abschnitt 2.7.2 beschriebenen Pffropfpolymerisation in Anionenaustauscher überführt.

Daten zur Trennleistung der Polymere in beiden Chromatographiearten werden, insofern sie relevant sind, im Rahmen der vergleichenden Betrachtungen ausgewählter Polymere am Ende der Ergebnisdiskussion betrachtet.

Tabelle 23 zeigt die aus den chromatographischen Daten errechneten Selektivitätskoeffizienten für die Polymere der Polymergruppe 1. Zusätzlich sind zum Vergleich die Werte eines nicht funktionalisierten Standardpolymers (LMP_044), eines pffropfpolymerisierten Anionenaustauschers auf Basis von Poly-DVB-EVB (AK-P-113) und eines kommerziell erhältlichen Anionenaustauschers, auf dem Bromat vor Chlorid eluiert, angegeben.

Tabelle 23: Selektivitätskoeffizienten aus IC und HPLC (Polymergruppe 1).

Polymer-charge	BDDMA / %	O / %	As / m ² /g	α (Bromat/Chlorid)	α (Toluol/Acetophenon)
LMP_036	25	30,83	884	1,27	1,97
LMP_008	50	30,07	1197	1,20	2,01
LMP_021	100	27,76	1285	1,14	2,09
AK-P-113				1,49	
LMP_044		0,75			2,60
ASupp 5				0,85	

Die aus der RP-HPLC ermittelten Daten zeigen, dass die Selektivität für Toluol auf den Methacrylatpolymeren ($\alpha=1,97 / 2,01 / 2,09$) im Vergleich zum Standardpolymer ($\alpha=2,60$) geringer ist. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die hergestellten Methacrylatsäulen selektiver für den hydrophileren Analyten Acetophenon sind. Diese Beobachtung ist ein erster Hinweis darauf, dass Polymere auf Methacrylatbasis im Vergleich zu unpolaren DVB-EVB-Säulen hydrophilere Eigenschaften besitzen.

Ist der Wert des Selektivitätskoeffizienten von Bromat in Bezug auf Chlorid in der IC kleiner als 1, so eluiert Bromat zuerst. Liegt der Wert dagegen oberhalb von 1, eluiert Chlorid zuerst. Die angegebenen Selektivitätsdaten in der IC zeigen, dass das pfpfpolymerisierte Standardpolymer, welches ein sehr unpolares Grundgerüst hat, deutlich selektiver für Bromat ist ($\alpha=1,49$), während die Selektivität auf der stärker polaren Säule ASupp 5 herabgesetzt ist ($\alpha=0,85$). Die Werte der drei funktionalisierten Methacrylatchargen nähern sich im Vergleich zum DVB-EVB-Polymer dem Wert von 1 deutlich an (Coelution beider Analyten), erreichen jedoch noch keine Verschiebung von Bromat vor das Chloridsignal. Das Ziel der Umkehrung der Elutionsreihenfolge von Bromat und Chlorid kann mit den Methacrylataustauschern der Polymergruppe 1 also noch nicht erreicht werden.

Die obige Betrachtung führt zu dem Schluss, dass die Methacrylatsäulen der Polymergruppe 1 hydrophilere Eigenschaften besitzen als Poly-DVB-EVB-Säulen, welche wiederum die Retentionseigenschaften beeinflussen. Diese Bewertung ist jedoch nur phänomenologischer Art und gibt keine Auskunft darüber, weshalb sich die Selektivitätskoeffizienten der einzelnen Methacrylate untereinander unterscheiden.

Ein Erklärungsansatz für die beschriebenen Selektivitätsunterschiede ist der sich unterscheidende Sauerstoffgehalt der Polymere. Hierfür wird zunächst angenommen, dass ein Polymergrundgerüst hydrophiler wird, je mehr Sauerstoffatome darin vorhanden sind. Ein höherer Sauerstoffgehalt geht mit einer erhöhten Anzahl an Atomen mit polaren Eigenschaften einher. Zudem sollte die Fähigkeit des Polymers zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wassermolekülen in der Bulkphase stärker sein, wodurch die Adsorption einer Wasserschicht forciert würde. Abbildung 44 zeigt eine Auftragung der ermittelten Selektivitätskoeffizienten in Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes.

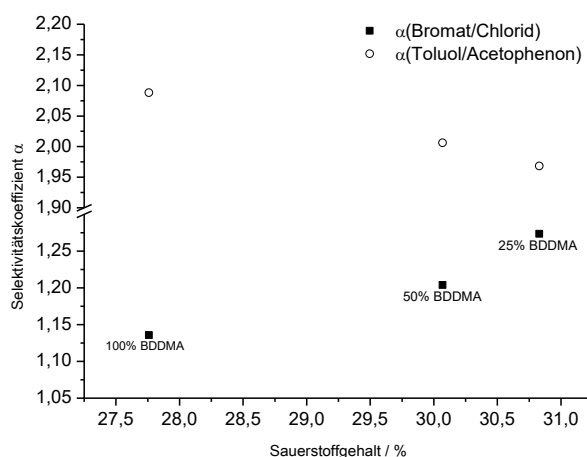


Abbildung 44: Auftragung der Selektivitätskoeffizienten gegen den Sauerstoffgehalt (Gruppe 1).

Die Selektivität für Bromat steigt mit steigendem Sauerstoffgehalt, während die Selektivität für Toluol sinkt, was im Umkehrschluss bedeutet, dass sie für Acetophenon steigt. Innerhalb der geschlossenen Polymergruppe 1 zeigt sich also, dass eine Korrelation zwischen Sauerstoffgehalt und Selektivität vorliegt. Die Beobachtung widerspricht jedoch der zuvor getroffenen Annahme, dass Polymere mit höherem Sauerstoffgehalt generell hydrophiler sind und damit eine Verschiebung des Bromatsignals in Richtung des Chloridsignals einhergeht. Für die HPLC trifft die Annahme dagegen zu. Mit steigendem Sauerstoffgehalt wird der polare Analyt Acetophenon stärker auf der jeweiligen Säule retardiert. Da die Retention in beiden Chromatographiearten jedoch auch von weiteren Faktoren wie der für die Analyten zugänglichen Oberfläche abhängig ist, kann nicht abschließend bewertet werden, ob allein der Sauerstoffgehalt für die Selektivitätsänderung verantwortlich ist. Wie Tabelle 23 zeigt, korreliert auch die spezifische Oberfläche mit der Selektivität. Sowohl für Bromat als auch für Acetophenon steigt die Selektivität mit größer werdender Oberfläche der Polymere.

Tabelle 24 zeigt die aus den chromatographischen Daten errechneten Selektivitätskoeffizienten für die Polymere der Polymergruppe 2. Zusätzlich sind zum Vergleich erneut die Werte des nicht-funktionalisierten Standardpolymers (LMP_044), des ppropfpolymerisierten Anionenaustauschers auf Basis von DVB-EVB (AK-P-113) und des kommerziell erhältlichen Anionenaustauschers (ASupp 5) angegeben. Da sich die Polymere der Gruppen 1 und 2 lediglich durch den Zusatz von THFMA unterscheiden, ist davon auszugehen, dass sich die Retentionseigenschaften aller Chargen sowohl in der HPLC- als auch in der IC-Anwendung ähnlich sein werden.

Tabelle 24: Selektivitätskoeffizienten aus IC und HPLC (Polymergruppe 2).

Polymer-charge	BDDMA / %	O / %	As / m ² /g	α (Bromat/Chlorid)	α (Toluol/Acetophenon)
LMP_014	20	31,16	1003	1,10	1,96
LMP_007	50	30,08	1137	1,15	2,00
LMP_015	80	28,99	1224	1,18	2,05
LMP_022	100	28,27	1288	1,05	2,05
AK-P-113				1,49	
LMP_044					2,60
ASupp 5				0,85	

Die anhand von RP-HPLC-Experimenten ermittelten Selektivitätsfaktoren für Toluol in Bezug auf Acetophenon liegen wie erwartet im selben Größenbereich wie die Werte von Polymergruppe 1. Auch in diesem Fall liegen alle Werte deutlich niedriger als der Vergleichswert des Standardpolymers LMP_044, woraus auch bei Polymergruppe 2 geschlossen werden kann, dass die Methacrylatsäulen selektiver für Acetophenon und somit hydrophiler sind.

Auch die in der IC ermittelten Selektivitätsfaktoren zeigen den gleichen Trend wie zuvor für Polymergruppe 1. Die Werte sind deutlich kleiner als der Wert für das pfpolymerisierte Standardpolymer und nähern sich der Coelution von Bromat und Chlorid an ($\alpha=1$), liegen jedoch auch in diesem Fall über dem Wert der polaren Säule. Das Ziel der Umkehrung der Elutionsreihenfolge von Bromat und Chlorid kann wie erwartet auch mit den Methacrylat-Austauschern der Polymergruppe 2 noch nicht erreicht werden.

Als mögliche Korrelation zwischen Retentionseigenschaften und Charakteristika der Polymere sind in Abbildung 45 die Selektivitätskoeffizienten aus HPLC und IC gegen den Sauerstoffgehalt der einzelnen Chargen aufgetragen.

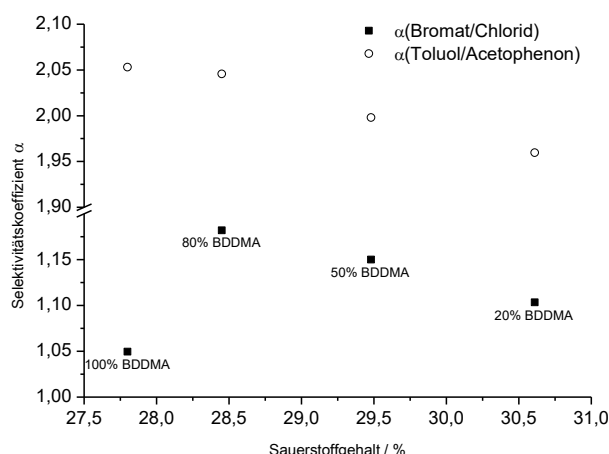


Abbildung 45: Auftragung der Selektivitätskoeffizienten gegen den Sauerstoffgehalt (Gruppe 2).

Wie bereits bei Polymergruppe 1 beobachtet, sinkt die Selektivität für Toluol in der HPLC, was im Umkehrschluss bedeutet, dass auch diese Säulen selektiver für den polaren Analyten Acetophenon werden, je mehr Sauerstoff das Polymer enthält. Auch hier bestätigt sich die Annahme, dass ein höherer Sauerstoffgehalt für ein hydrophileres Polymer steht.

Ein anderes Bild als bei Polymergruppe 1 zeigt sich dagegen bei den Selektivitätsfaktoren in der IC-Anwendung. Zwar ist auch hier bei drei der vier Polymere ein Trend erkennbar, der jedoch gegenläufig zum Verhalten der Selektivitätsfaktoren der Polymergruppe 1 ist. Bei den Polymeren, die 80%, 50% und 20% BDDMA enthalten, sinkt allerdings die Selektivität für Bromat mit steigendem Sauerstoffgehalt. Zudem fällt das Polymer, welches aus 100% BDDMA besteht und damit den niedrigsten Sauerstoffanteil aufweist, mit dem niedrigsten Wert von α aus der Reihe. In diesem Fall bestätigt sich die Annahme, dass ein erhöhter Sauerstoffgehalt in der IC den Anionenaustauscher hydrophiler macht, wodurch Bromat als Analyt im Chromatogramm in Richtung des Chloridsignals verschoben wird.

Wie es bei Polymergruppe 1 schon der Fall war, kann aus den ermittelten Daten nicht final geschlossen werden, dass allein der Sauerstoffgehalt eine Selektivitätsänderung verursacht. Auch bei den THFMA-haltigen Polymeren korreliert die Selektivität mit der spezifischen Oberfläche (Tabelle 24), wobei die Charge mit 100% BDDMA eine Ausnahme bildet.

Bisher wurden die Retentionseigenschaften nur innerhalb der beiden Polymergruppen verglichen, wobei sich mit Ausnahme der Charge LMP_022 (100% BDDMA) bei allen vier Auftragungen ein Trend ergab. Um zu prüfen, ob die Retentionseigenschaften und die Hydrophilie auch gruppenübergreifend eine Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der Polymere zeigen, erfolgt die Auftragung aller Selektivitätsfaktoren (vergl. Abbildung 46).

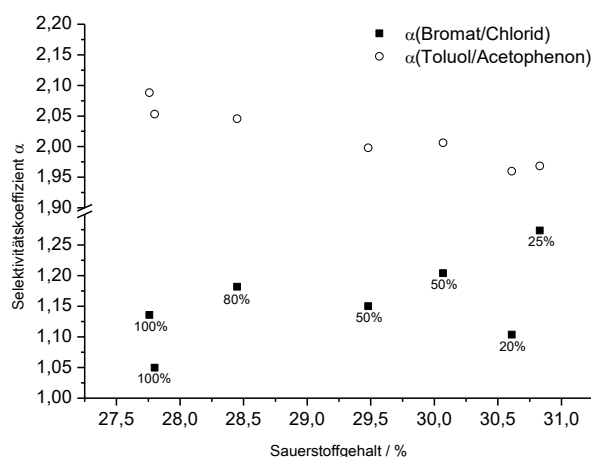


Abbildung 46: Auftragung der Selektivitätskoeffizienten gegen den Sauerstoffgehalt für alle Polymerchargen der Quervernetzervariation.

Weder für die HPLC- noch für die IC-Anwendung zeigt sich in der Auftragung ein stetiger Verlauf der Selektivitätskoeffizienten, was darauf hindeutet, dass allein anhand der Bestimmung von Sauerstoffgehalten unterschiedlicher Polymere keine allgemeingültige Aussage über deren Hydrophilie und keine Vorhersage über deren Retentionseigenschaften getroffen werden kann. Es deutet sich zwar eine Verringerung des Selektivitätskoeffizienten von Toluol in Bezug auf Acetophenon mit steigendem Sauerstoffgehalt und eine Steigerung des Selektivitätskoeffizienten von Bromat in Bezug auf Chlorid an, beide Kurven zeigen aber aufgrund von Ausreißern keine stetige Korrelation. Gruppenübergreifend lässt sich ableiten, dass die Selektivität für den polaren Analyten Acetophenon mit steigendem Sauerstoffgehalt größer wird, während Bromat in unterschiedlicher Weise beeinflusst wird. Diese Beobachtung kann darauf zurückzuführen sein, dass die Retention in der HPLC hauptsächlich von der Polarität der Säule und der Oberfläche, bzw. der Porosität, abhängt, während in der IC zusätzlich die Positionierung, bzw. Erreichbarkeit der funktionellen Gruppen, Einfluss nimmt. Da letztere Eigenschaft nicht ermittelt wurde, ist eine finale Aussage über den genauen Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die IC-Retention nicht möglich.

Da die spezifische Oberfläche der Polymere also großen Einfluss auf die Retention hat (vergl. Abschnitt 2.8.1), ist zu prüfen, ob eine Korrelation zur Selektivität besteht. Die entsprechende Auftragung ist in Abbildung 47 zu finden.

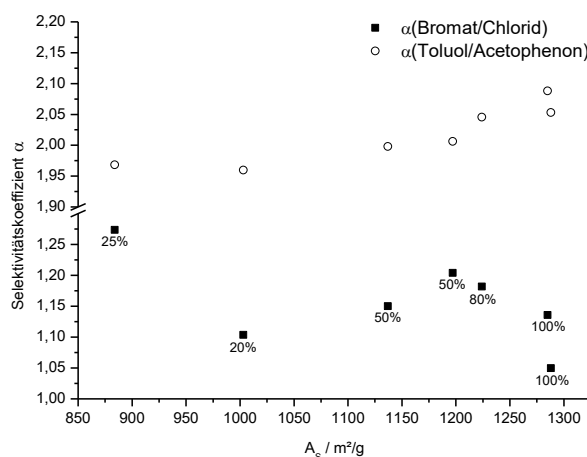


Abbildung 47: Auftragung der Selektivitätskoeffizienten gegen die spezifische Oberfläche für alle Polymerchargen der Quervernetzervariation.

Für die HPLC-Anwendung zeigt sich der Trend, dass die Selektivität für den unpolaren Analyten Toluol mit größer werdender Oberfläche steigt. Eine Ausnahme bildet erneut das Polymer LMP_022 (100% BDDMA), wobei das abweichende Verhalten nur in Bezug auf die zweite Charge mit 100% BDDMA (LMP_021), nicht aber auf die Chargen mit niedrigerem Sauerstoffgehalt auftritt. Die Auftragung zeigt deutlich, dass die Retention in der HPLC von der Oberfläche abhängig ist. Dagegen ist in der IC keine Korrelation zwischen Retentions-eigenschaften und Oberfläche erkennbar. Dies ist, wie oben bereits beschrieben, darauf zurückzuführen, dass die Retention nicht hauptsächlich durch Wechselwirkungen mit der Polymeroberfläche, sondern durch Wechselwirkungen mit den Austauscherguppen, hervorgerufen wird. Die Unterschiede in der Selektivität der einzelnen Polymere kann somit durch unterschiedlich effektive Einführung der funktionellen Gruppen, wodurch sich Anzahl und Position ebendieser auf dem Polymer unterscheiden, hervorgerufen werden.

Zwischenfazit

Folgende Punkte sind als Ergebnisse der Variation des Quervernetzeranteils anhand zweier Polymergruppen festzuhalten:

- Synthese von sieben verschiedenen chromatographietauglichen Polymethacrylat-Chargen erfolgreich
- Methacrylate sind hydrophiler, bzw. polarer als Poly-DVB-EVB (erhöhte Selektivität für Acetophenon) und pfropfpolymerisierte Anionenaustauscher auf Basis von DVB-EVB (Verschiebung von Bromat in Richtung Chlorid)

- innerhalb einer Polymergruppe Korrelation zwischen Selektivität (IC und HPLC) und Sauerstoffgehalt vorhanden
- Selektivität (IC und HPLC) zeigt innerhalb einer Polymergruppe eine Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt
- Änderung der Selektivität in der IC in den beiden Polymergruppen gegenläufig
- Steigender Sauerstoffgehalt ist damit nicht automatisch gleichbedeutend mit erhöhter Hydrophilie
- Änderung der Selektivität in der HPLC in den beiden Polymergruppen ähnlich
- Gruppenübergreifend keine eindeutige Korrelation zwischen Selektivität und Sauerstoffgehalt, bzw. Polymeroberfläche
- Retention ist in der HPLC stärker von der Oberfläche abhängig als in der IC
- Allein anhand des Sauerstoffgehaltes ist keine Vorhersage über die Hydrophilie, bzw. die Polarität von Säulenmaterialien möglich

Alle bis hierher gewonnenen Erkenntnisse verdeutlichen, dass weitere Untersuchungsmethoden, wie sie in Abschnitt 2.8.2 beschrieben wurden, herangezogen werden müssen, um die Unterschiede im Retentionsverhalten zu erklären. Allein der Sauerstoffgehalt in Kombination mit Porositätskennwerten ist hierfür nicht hinreichend gut geeignet. Aus diesem Grund werden ausgewählte Polymerchargen und zugehörige Austauscher zu einem späteren Zeitpunkt vertiefend untersucht (Abschnitt 3.5).

3.2.5 Variation des Quervernetzertyps inklusive der Spacerlänge

Ebenso wie in Bezug auf die Variation des Quervernetzeranteils sind in der Literatur Veröffentlichungen zum Thema „Variation des Quervernetzertyps“ bei der Herstellung sphärischer Polymethacrylate zu finden. Auch diese thematisieren in der Regel die Untersuchung der mechanischen und chemischen Eigenschaften der erzeugten Partikel, jedoch nicht den Einfluss des Quervernetzers auf sich anschließende chromatographische Anwendungen.

STRUMIA et al. berichteten im Jahr 2004 von der Synthese hydroxyethylmethacrylatbasierter Polymerpartikel, welche mit di-, tri- und tetravinyllischen (Meth)acrylaten quervernetzt wurden. Der Fokus lag auf der Betrachtung des Einflusses der Vinylgruppenanzahl und der Spacerlänge zwischen den funktionellen Gruppen auf die porösen Eigenschaften der Polymere.^[230] JIN und KIM präsentierten drei Jahre später eine Untersuchung zu den mechanischen Eigenschaften von Polymeren aus 1,*n*-Alkandiol-di(meth)acrylaten und (Ethylenglycol)_{*n*}-di-

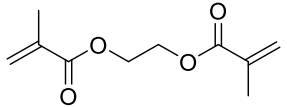
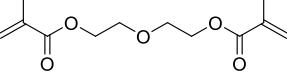
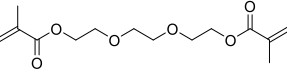
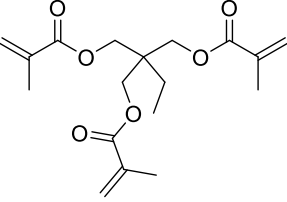
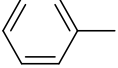
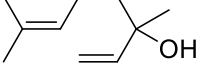
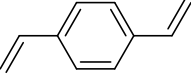
methacrylaten, welche mittels eines Saatverfahrens basierend auf PMMA hergestellt wurden.^[231] Im Jahr 2009 wurde von CHOE et al. die Herstellung von Polymerpartikeln mit unterschiedlichen Quervernetzertypen vorgestellt, wobei deren Einfluss auf die porösen Eigenschaften und die Morphologie der Polymere im Vordergrund stand. Als Quervernetzer wurden auch hier (meth)acrylische Monomere mit unterschiedlichen Kettenlängen und unterschiedlicher Anzahl an Vinylgruppen eingesetzt.^[232] CHEN et al. präsentierten im Jahr 2017 ihre Arbeit zur Synthese von Polymerpartikeln in einem Saatverfahren unter Verwendung unterschiedlicher Quervernetzer, wobei der Fokus auf der Untersuchung der Polydispersität der resultierenden Polymere lag.^[233]

Da mittels der vorangegangenen Synthesen noch kein hinreichend hydrophiles Polymer, mit welchem das Bromatsignal in der IC vor das Chloridsignal verschoben werden kann, erzeugt wurde, soll der Einsatz weiterer Monomere untersucht werden. Dieser Abschnitt beschäftigt sich daher mit der Synthese und Charakterisierung von Polymerpartikeln, welche auf den Monomeren EGDMA, Diethylenglycoldimethacrylat (DEGDMA), Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) und Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA) basieren. Die für die UGELSTAD-Synthese relevanten Löslichkeitseigenschaften der Verbindungen sind in Tabelle 25 dargestellt.

Auch bei der Synthese dieser Polymervariationen besteht die Zielsetzung nicht ausschließlich aus der erfolgreichen Herstellung chromatographietauglicher Partikel, deren Hydrophilie in Bezug auf Poly-DVB-EVB deutlich erhöht ist, und deren Charakterisierung. Der Fokus liegt, wie im vorangegangenen Abschnitt auch, auf der sich an die Synthese anschließenden Untersuchung des Einflusses der eingesetzten Monomere auf die Trenneigenschaften der Polymerpartikel in der HPLC- und der IC-Anwendung. Wie im Konzept dieser Arbeit vorgesehen, werden nur Polymere mit deutlich veränderter Hydrophilie und einer guten Qualität der Charge in Bezug auf Agglomeration und Sekundärpartikel einer tiefergehenden Charakterisierung unterzogen. Können keine Partikel mit der gewünschten Veränderung erhalten werden, müssen erneut weitere Monomere zur Synthese und Charakterisierung ausgewählt werden.

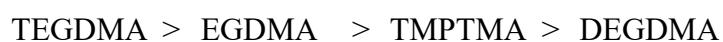
Die Syntheserezeptur beruht auf den Reproduktionschargen aus Abschnitt 3.2.2, die genauen Verfahrensparameter sind in Tabelle 14 zu finden.

Tabelle 25: Eigenschaften der Monomere für die Variation von Quervernetzertyp und Spacerlänge.

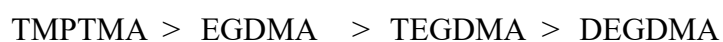
Verbindung	Struktur	δ / MPa ^{1/2}	log Pow	c _{max, Wasser} / mg/L
EGDMA		18,2 ^[166]	2,4 ^[220]	1086 (20 °C) ^[220]
DEGDMA		-	0,81 ^[234]	unlöslich ^[234]
TEGDMA		-	2,3 ^[235]	3600 (20 °C) ^[235]
TMPTMA		-	4,19 ^[236]	20 (20 °C) ^[236]
Toluol		18,2 ^[222]	2,65 ^[218]	500 (15 °C) ^[223]
Linalool		20,5 ^[19]	2,97 ^[224]	1450 (20 °C) ^[224]
DVB (55%)		18,5 ^[222]	3,59 ^[225]	5 (25 °) ^[225]

Die Löslichkeitseigenschaften der eingesetzten Monomere weisen deutliche Unterschiede auf:

- Wasserlöslichkeit:



- Octanol-Wasser-Koeffizient:



- HILDEBRAND-Parameter:

keine ausreichende Datenlage

Das Monomer DEGDMA scheint aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in Wasser gut für das UGELSTAD-Verfahren geeignet zu sein, der Octanol-Wasser-Koeffizient spricht jedoch mit einem Wert von kleiner 1 für eine Wasseraffinität. Es wird erwartet, dass die Synthese mit diesem Monomer möglicherweise zuverlässig zu Partikeln führt, deren Morphologie und

Porositätseigenschaften den Zielwerten entsprechen. Auch TMPTMA ist aufgrund der geringen Löslichkeit in Wasser und des großen Octanol-Wasser-Koeffizienten ein vielversprechender Kandidat für die Polymersynthese. Das Monomer TEGDMA könnte aufgrund seiner deutlich höheren Wasserlöslichkeit schwerer einsetzbar sein. Während sich EGDMA, DEGDMA und TEGDMA lediglich durch die Spacerlänge zwischen den beiden endständigen Vinylgruppen unterscheiden, ist TMPTMA ein trifunktionelles Methacrylat, weshalb angenommen werden kann, dass hieraus ein Polymer mit veränderter Porosität resultieren wird.

Tabelle 26 zeigt die vier Chargen, die im Rahmen der Variation des Quervernetzertyps synthetisiert und untersucht werden. Da sich bei vorangegangenen Synthesen zeigte, dass die Erhöhung des Anteils des wasserlöslichen Monomers EGDMA nicht zu hinreichend guten Partikeln führt, wird das Polymer LMP_036 (75% EGDMA und 25% BDDMA) anstelle eines Polymers aus 100% EGDMA für den Vergleich herangezogen.

Tabelle 26: Polymerchargen der Variation des Quervernetzertyps und der Spacerlänge.

Polymercharge	Monomer 1	Monomer 2
LMP_033	DEGDMA	-
LMP_034	TEGDMA	-
LMP_035	TMPTMA	-
LMP_036	EGDMA (75%)	BDDMA (25%)

Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Synthese und die Charakterisierung der Polymere dargestellt. Im Anschluss erfolgt eine vergleichende Betrachtung des Einflusses des Quervernetzertyps und der Spacerlänge auf die Retentionseigenschaften.

3.2.5.1 Synthese und Charakterisierung der Polymere

Auf eine Optimierung von Verfahrensparametern wird an dieser Stelle erneut verzichtet, da sie im Rahmen der Variation des Quervernetzteranteils nicht erfolgreich war. Unter Anpassung der Monomere wird mit der Rezeptur der Reproduktionssynthesen gearbeitet. Abbildung 48 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der vier Polymere, welche mit den unterschiedlichen Quervernetzern hergestellt wurden.

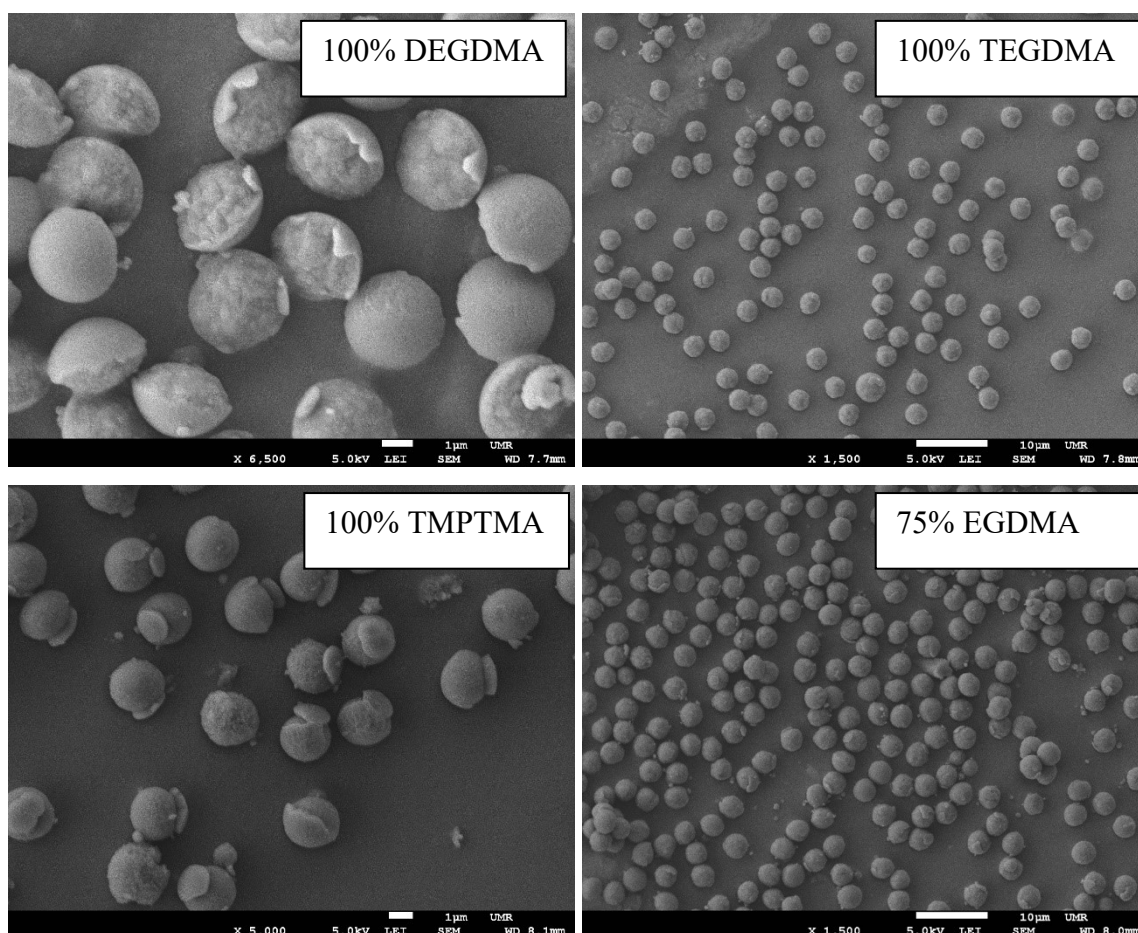


Abbildung 48: Polymere aus der Variation des Quervernetzertyps. Oben links: LMP_033; Oben rechts: LMP_034; Unten links: LMP_035; Unten rechts: LMP_036.

Die Mikroskopaufnahmen zeigen, dass die vier eingesetzten Quervernetzter zu sehr unterschiedlichen Polymerpartikeln führen. Während die Chargen mit 100% DEGDMA und 100% TMPTMA aus Partikeln bestehen, deren Morphologie sehr stark von der angestrebten sphärischen Form abweicht, werden mit 100% TEGDMA und 75% EGDMA Chargen erhalten, deren Partikel eine sphärische Form aufweisen und eine geringe Anzahl sekundärer Partikel enthalten. Wider Erwarten sind damit genau die beiden Monomere, deren Wasserlöslichkeit am geringsten ist, am wenigsten für die Polymerisation nach UGELSTAD geeignet. DEGDMA erzeugt Partikel, welche eine Halbkugelform aufweisen, die auf der äußeren Seite eine glatte und auf der inneren Seite eine sehr raue Oberfläche haben. Möglicherweise sind die Partikel während der Polymerisation durch Inkompatibilität zwischen Saatlatex und Monomer aufgebrochen. Mit TMPTMA entstehen zwar annähernd sphärische Partikel, an deren Außenseite sich jedoch eine Art „Kappe“ befindet. Eine Erklärung für dieses Phänomen ist eine Phasentrennung während der Polymerisation, sodass

das Monomer nicht vollständig innerhalb des gequollenen Saatlatex polymerisiert wird und zweiphasige Partikel entstehen.

Es wird deutlich, dass viele Parameter Einfluss auf die Polymerisierbarkeit von Monomeren im UGELSTAD-Prozess Einfluss nehmen müssen. Allein eine sehr geringe Wasserlöslichkeit, die mit der von DVB (5 mg/L) oder BDDMA (243 mg/L) vergleichbar ist, reicht nicht aus, um sphärische Partikel zu erhalten. Obwohl DEGDMA und TMPTMA nahezu unlöslich in Wasser sind, ist keine Kompatibilität mit dem Saatlatex gegeben. Der $\log P_{OW}$ von DEGDMA ist deutlich kleiner als der Wert von DVB, und kleiner als 1, was bedeutet, dass das Molekül besser in Wasser als in hydrophoben Medien wie dem PS-Saatlatex löslich ist. Hierdurch kann die abweichende Form der Partikel erklärt werden. Diese Erklärung ist für TMPTMA jedoch nicht ohne Weiteres anwendbar, da der $\log P_{OW}$ mit 4,19 deutlich über 1 liegt und das Monomer damit hervorragend im hydrophoben Saatlatex löslich sein sollte. Möglicherweise ist das Molekül jedoch so stark inkompatibel mit Wasser, dass eine Diffusion in die Saatlatextröpfchen behindert wird, wodurch die Polymerisation in Monomertropfen außerhalb des Saatlatex stattfindet und die „Kappenbildung“ erklärt werden kann. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass Partikel mit einem kleinen Durchmesser (2,47 μm) und einer hohen Polydispersität (1,038) entstehen (vergl. Tabelle 27). Polymerisiert das Monomer außerhalb des Saatlatex, kann nicht mehr von einem Saatverfahren mit Quellschritten gesprochen werden und der Vorteil, dass Partikel mit enger Größenverteilung entstehen, existiert nicht.

Tabelle 27: Eigenschaften der Chargen LMP_033, _034, _035 und _036 (Quervernetzervariation).

Polymer-charge	$d_p / \mu\text{m}$	PDI	$A_s / \text{m}^2/\text{g}$	$V_{P,S} / \text{mL/g}$	$\phi_{50} / \text{\AA}$	Mesoporen / %
LMP_033	-	-	1611	0,61	15	10,7
LMP_034	3,06	1,019	1309	0,68	24	33,2
LMP_035	2,47	1,038	1676	0,86	20	34,8
LMP_036	3,28	1,009	884	0,58	26	40,7
LMP_007	3,17	1,004	1137	0,73	26	40,5

Für die Polymere aus DEGDMA kann aufgrund der abweichenden Form kein Partikeldurchmesser bestimmt werden. Die Partikelgrößen der anderen drei Chargen sind deutlich geringer als der angestrebte Zielwert von 4 - 4,5 μm . Wie erwartet weist das Polymer,

welches aus dem trifunktionellen Monomer TMPTMA besteht, eine veränderte Porosität auf (große Oberfläche $1676 \text{ m}^2/\text{g}$). Dies ist dadurch erklärbar, dass mehr Ansatzstellen für die Quervernetzung existieren, wodurch eher kleine Poren mit großen Gesamtvolumen entstehen.

Die anderen drei Monomere unterscheiden sich unter Vernachlässigung des Anteils an BDDMA in der Charge _036 in der Länge des Spacers zwischen den beiden Vinylgruppen:

$$\begin{array}{ccccc} \text{EGDMA (0)} & < & \text{DEGDMA (1)} & < & \text{TEGDMA (2)} \\ \text{LMP_036} & & \text{LMP_033} & & \text{LMP_034} \end{array}$$

Davon ausgehend, dass die Länge der frei drehbaren Kohlenstoffkette die Porosität insofern beeinflusst, dass eine kürzere Kette zu kleineren Poren führt, sollte LMP_036 die Poren mit dem geringsten mittleren Durchmesser aufweisen, während Poly-TEGDMA die größten Poren haben sollte. Damit ist auch zu erwarten, dass dieses Polymer das größte mittlere Porenvolumen der drei Polymere besitzt. Abbildung 49 zeigt die Auftragung der spezifischen Oberfläche, des Porenvolumens und des Porendurchmessers gegen die Spacerlänge.

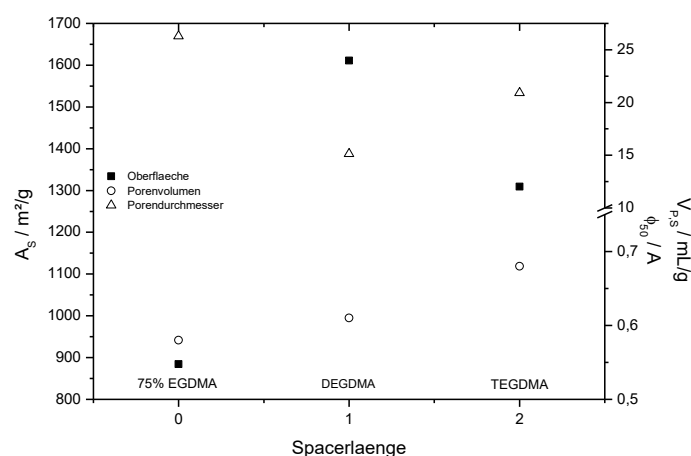


Abbildung 49: Auftragung der Porositätseigenschaften gegen die Spacerlänge.

Lediglich das Porenvolumen zeigt für die drei Chargen eine eindeutige Abhängigkeit von der Spacerlänge. Wie erwartet wird durch längere Ketten zwischen den Vinylgruppen die Bildung von Poren mit größeren Volumina beeinflusst. Nicht konsistent sind jedoch die Abhängigkeiten der anderen beiden Porositätseigenschaften von der Spacerlänge. Entgegen der Erwartung sinkt die spezifische Oberfläche nicht über alle drei Chargen mit der Spacerlänge und auch der Porendurchmesser steigt nicht wie erwartet mit der verlängerten Kohlenstoffkette. Werden nur Poly-DEGDMA und Poly-TEGDMA betrachtet, steigen und fallen die Werte wie erwartet, während Poly-EGDMA-co-BDDMA sich nicht verhält wie erwartet. Dies kann daran liegen, dass als Monomer zusätzlich zu EGDMA noch BDDMA eingesetzt wurde.

Da die Chargen LMP_033, _034 und _035 jeweils aus nur einem Monomer bestehen, ist davon auszugehen, dass die Elementzusammensetzung des Polymers dem des eingesetzten Monomers entspricht. Tabelle 28 zeigt die Daten der Elementaranalytik im Vergleich zu den berechneten Werten.

Tabelle 28: Vergleich der Elementzusammensetzung (berechnet und gemessen).

Polymer-charge	C / % (ber.)	H / % (ber.)	O / % (ber.)	C / % (gem.)	H / % (gem.)	O / % (gem.)
LMP_033	59,49	7,49	33,02	59,23	7,82	33,39
LMP_034	58,73	7,75	33,53	58,58	7,91	33,61
LMP_035	63,89	7,74	28,37	63,70	7,99	28,27
LMP_036	61,37	7,35	31,29	61,37	7,57	30,83

Die gemessenen und unter Vernachlässigung des eingesetzten Saatlatex berechneten Werte stimmen annähernd überein. Da die Ausbeute an Polymer mit der Masse des eingesetzten Monomers übereinstimmt, ist davon auszugehen, dass die Polymerisationen an sich erfolgreich waren und tatsächlich lediglich keine ausreichende Kompatibilität zwischen Saatlatex, kontinuierlicher Phase und Monomer gegeben ist.

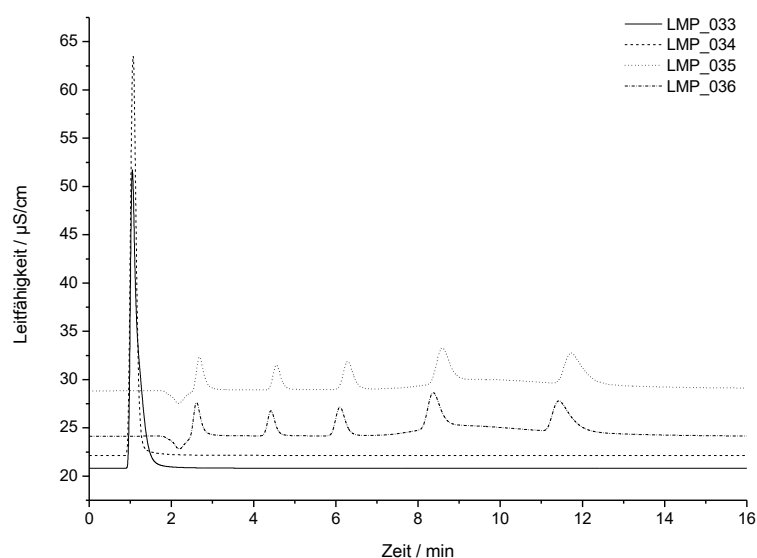


Abbildung 50: Chromatogramme der nach KALTZ funktionalisierten Polymethacrylate der Variation des Quervernetzertyps; Eluent: 7,5 mM Na₂CO₃ + 0,75 mM NaOH; Säule: 100 x 4 mm; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min.

Abbildung 50 zeigt die chromatographische Trennung der sieben Standardanionen auf den Anionenaustauschern, die unter Variation des Quervernetzertyps hergestellt wurden. Die Chargen LPM_033 und _034 (DEGDMA und TEGDMA) weisen keine chromatographisch messbare Kapazität auf. LMP_035 und _036 (TMPTMA und EGDMA) zeigen keine vollständige Auftrennung der sieben Standardanionen. Für diese beiden Polymerchargen kann durch Verwendung von Einzelstandards eine isolierte Betrachtung der einzelnen Analyten erfolgen.

In Abschnitt 3.2.2 wurde bereits festgelegt, dass die Größen- sowie Porositätseigenschaften der Methacrylatpolymere aus der Reproduktion den Zielwerten der Standardpolymere hinreichend ähnlich sind. Die Chargen innerhalb der Variation des Quervernetzertyps weisen Eigenschaften auf, die den Werten der Reproduktionschargen zum Teil gut entsprechen (vergl. Tabelle 27). Auch wenn große Abweichungen von der sphärischen Form und zum Teil Abweichungen in Bezug auf die Porosität bestehen, ist die Synthese von Polymerpartikeln aus den eingesetzten Monomeren möglich. Daher werden die Synthesen trotz der fehlenden Eignung für einen kommerziellen Einsatz zunächst als erfolgreich bewertet, sodass die Partikel durch HPLC und IC charakterisiert werden sollen.

3.2.5.2 Einfluss des Quervernetzertyps auf die Trenneigenschaften

Wie im vorangegangenen Abschnitt liegt der Fokus zunächst auf Retentionseigenschaften und nicht auf der Trennleistung. Die Charakterisierung erfolgt erneut mittels RP-HPLC und IC. Beim Vorliegen deutlich veränderter hydrophiler Eigenschaften bei einer oder mehreren Polymerchargen werden diese Chargen später vertiefenden Untersuchungen unterzogen (vergl. Abschnitt 3.5).

Für die Beschreibung der Retentionseigenschaften in der RP-HPLC wird erneut der Selektivitätskoeffizient α von Toluol in Bezug auf Acetophenon herangezogen, während für die IC der Selektivitätskoeffizient α von Bromat in Bezug auf Chlorid genutzt wird (vergl. Tabelle 29). Die aus der RP-HPLC ermittelten Daten zeigen, dass die hergestellten Methacrylatsäulen selektiver für den hydrophilen Analyten Acetophenon sind als das DVB-EVB-Polymer. Wie zuvor in Bezug auf die Variation des Quervernetzeranteils dient dies als Hinweis auf eine erhöhte Hydrophilie der Polymethacrylate im Vergleich zu Polydivinylbenzol.

Tabelle 29: Selektivitätskoeffizienten aus IC und HPLC (Variation des Quervernetzertyps).

Polymer-charge	Monomer	O / %	As / m ² /g	α (Bromat/Chlorid)	α (Toluol/Acetophenon)
LMP_033	DEGDMA	33,39	1611	keine Kapazität	1,87
LMP_034	TEGDMA	33,61	1309	keine Kapazität	1,87
LMP_035	TMPTMA	28,27	1676	1,26	2,10
LMP_036	EGDMA 75%	30,83	884	1,27	1,97
AK-P-113				1,49	
LMP_044					2,60
ASupp 5				0,85	

Die Funktionalisierung mit der in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Technik war für die Chargen LMP_033 und _034 nicht erfolgreich, weshalb keine Anionenaustauschersäulen untersucht werden konnten. Bei den verbliebenen beiden Chargen ist die Selektivität für Bromat im Vergleich zur Standardsäule herabgesetzt. Die Werte dieser beiden funktionalisierten Methacrylatchargen nähern sich im Vergleich zum funktionalisierten DVB-EVB-Polymer dem Wert von 1 an, was einer Coelution beider Analyten entspricht, erreichen jedoch noch keine Verschiebung von Bromat vor das Chloridsignal. Es zeigt sich somit ein ähnliches Bild wie zuvor bei den Chargen zur Variation des Quervernetzerteils. Bei beiden Ansätzen wird das Ziel der Herstellung einer Austauschersäule mit ausreichend erhöhter Hydrophilie zur Umkehrung der Elutionsreihenfolge von Bromat und Chlorid noch nicht erreicht.

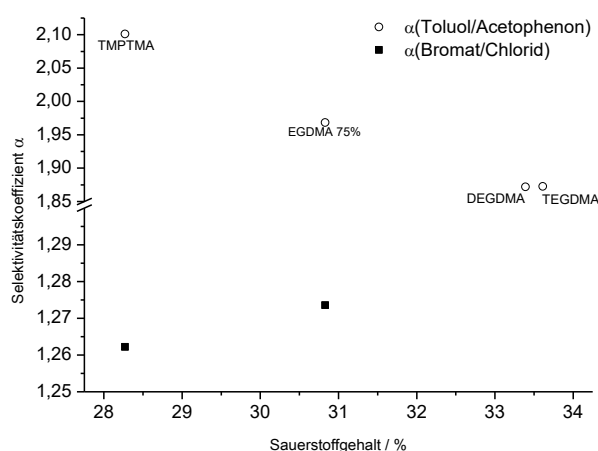
**Abbildung 51:** Auftragung von α gegen den Sauerstoffgehalt (Var. des Quervernetzertyps).

Abbildung 51 stellt die Selektivitätskoeffizienten in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt dar. Analog zu den Polymergruppen 1 und 2 aus der Variation des Quervernetzeranteils zeigt sich, dass der Selektivitätsfaktor von Toluol in Bezug auf Acetophenon mit steigendem Sauerstoffgehalt sinkt. Diese Abhängigkeit bestätigt die Annahme, dass Polymere mit höherem Sauerstoffgehalt hydrophiler sind und dadurch die Selektivität für das hydrophile Molekül Acetophenon steigt. Der Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Selektivitätsfaktoren in der IC kann nicht ausgewertet werden, da aufgrund der nicht erfolgreichen Funktionalisierung von Poly-DEGDMA und Poly-TEGDMA nur zwei Datenpunkte vorliegen.

Auch bei den vier hier vorgestellten Polymeren beeinflussen unterschiedliche Faktoren die Retention von Analyten. Wie bereits beschrieben, hat die für die Analytmoleküle zugängliche Oberfläche sowohl in der IC als auch in der HPLC einen Einfluss, während in der IC zudem die Positionierung, Anzahl und Erreichbarkeit der funktionellen Gruppen von Bedeutung sind. Abbildung 52 zeigt die Selektivitätsfaktoren in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche der Polymerchargen mit unterschiedlichem Quervernetzertyp.

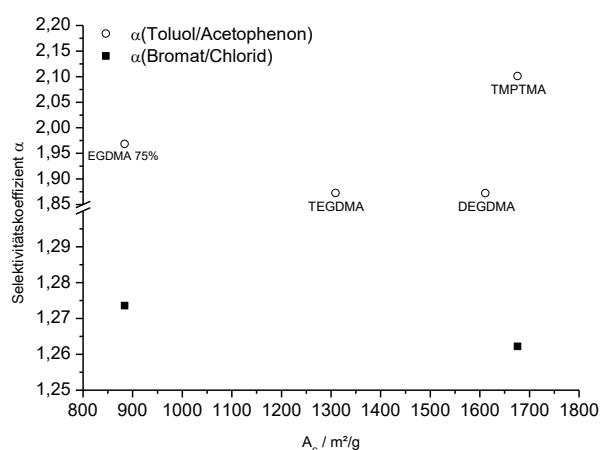


Abbildung 52: Auftragung der Selektivitätskoeffizienten gegen die spezifische Oberfläche.

Für die IC kann erneut keine Bewertung erfolgen, da zwei Datenpunkte nicht ausreichen, um einen Trend, bzw. eine Abhängigkeit von Parametern zu bestimmen. Für die Selektivität in der HPLC kann keine eindeutige Abhängigkeit abgeleitet werden. Die Selektivität für den unpolaren Analyten Toluol steigt nicht mit größer werdender Oberfläche, sondern variiert über den gesamten Bereich. Da die Partikel aus DEGDMA und TMPTMA deutlich von der sphärischen Form abweichen, ist davon auszugehen, dass aufgrund einer ineffizienten Säulenpackung die Diffusion der Analyt-moleküle zwischen den Partikeln (*Eddy*-Diffusion)

eine größere Rolle spielt. Anhand der vorhandenen Datenlage kann der Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die Trenneigenschaften nicht abschließend bewertet werden.

Abbildung 53 zeigt die Auftragung der Selektivitätskoeffizienten aus HPLC und IC für alle bis hierher synthetisierten Polymethacrylate (Variation des Quervernetzeranteils und Variation des Quervernetzertyps).

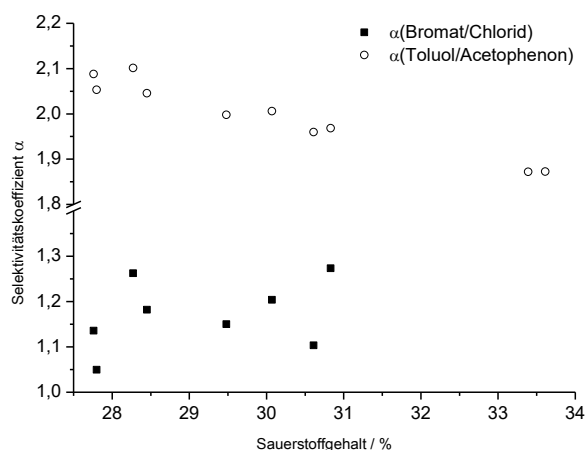


Abbildung 53: Auftragung von α (IC und HPLC) gegen den Sauerstoffgehalt aller Polymethacrylate.

Es ist erkennbar, dass in Bezug auf die Selektivität in der HPLC annähernd ein Trend dahingehend vorliegt, dass die Selektivität für das hydrophile Acetophenon mit steigendem Sauerstoffgehalt im Polymer steigt. In der IC zeigt sich dagegen keine direkte Abhängigkeit des Selektivitätskoeffizienten von Bromat in Bezug auf Chlorid vom Sauerstoffgehalt.

In Abbildung 54 sind die Selektivitätsfaktoren in Abhängigkeit von den spezifischen Oberflächen von allen bisher vorgestellten Polymethacrylaten dargestellt.

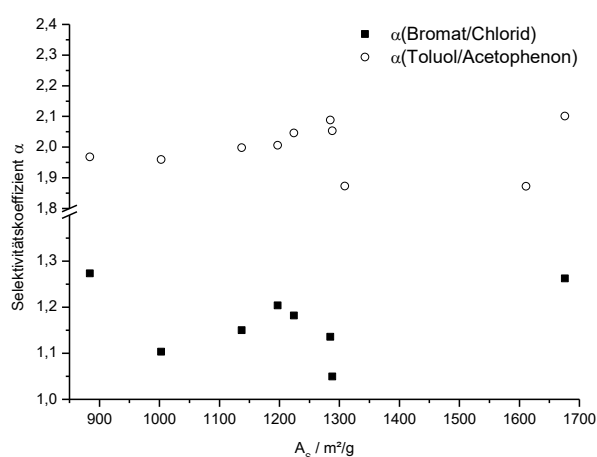


Abbildung 54: Auftragung von α gegen die spezifische Oberfläche für alle Polymethacrylate.

Anhand der vorliegenden Daten kann kein Trend bezüglich einer Abhängigkeit der Selektivität von der Polymeroberfläche abgeleitet werden.

Zwischenfazit

Folgende Punkte sind als Ergebnisse der Variation des Quervernetzertyps festzuhalten:

- Synthese von Polymeren mit vier verschiedenen Quervernetzern erfolgreich
- Zwei Chargen bestehen aus Partikeln, die stark von der sphärischen Form abweichen (chromatographische Experimente trotzdem durchführbar)
- Funktionalisierung mit der Pfropfpolymerisation nur bei zwei von vier Chargen möglich
- Methacrylate sind hydrophiler/polarer als Poly-DVB-EVB (erhöhte Selektivität für Acetophenon) und pfropfpolymerisierte Anionenaustauscher auf Basis von Poly-DVB-EVB (Verschiebung von Bromat in Richtung Chlorid) → vergl. Abschnitt 3.2.4
- Korrelation zwischen Selektivität in der HPLC und dem Sauerstoffgehalt vorhanden → Selektivität für Acetophenon hängt vom Sauerstoffgehalt ab
- Aufgrund geringer Datenlage keine Aussage über Abhängigkeit der Selektivität vom Sauerstoffgehalt in der IC möglich
- Keine eindeutige Abhängigkeit der Selektivität in der HPLC von der Porosität der Partikel erkennbar (Bewertung ist aufgrund nicht sphärischer Partikel problematisch); aufgrund geringer Datenlage keine Aussage für IC möglich
- Für alle bis hierher hergestellten Polymethacrylate zeigt sich eine Abhängigkeit des Selektivitätsfaktors in der HPLC vom Sauerstoffgehalt, die Selektivität für Acetophenon steigt mit ansteigendem Sauerstoffgehalt
- Für alle bis hierher hergestellten Polymethacrylate zeigt sich kein Trend bezüglich einer Abhängigkeit der Selektivität vom Sauerstoffgehalt in der IC
- Chargenübergreifend kann keine eindeutige Abhängigkeit der Selektivität in HPLC und IC von der spezifischen Oberfläche festgestellt werden
- Allein anhand des Sauerstoffgehaltes ist keine Vorhersage über die Hydrophilie, bzw. die Polarität von Säulenmaterialien möglich

Die Ergebnisse verdeutlichen wie bereits im vorherigen Abschnitt, dass Sauerstoffgehalt und Porositätskenndaten allein nicht geeignet sind, um Unterschiede im Retentionsverhalten bei der Verwendung unterschiedlich hydrophiler Säulen zu erklären. Aus diesem Grund werden ausgewählte Polymere zu einem späteren Zeitpunkt vertiefend untersucht (Abschnitt 3.5).

3.2.6 Variation des eingesetzten Saatlatex

Im Rahmen der bisher vorgestellten Synthesestrategien konnten keine Polymethacrylate hergestellt werden, durch die das Bromatsignal in der IC vor das Chloridsignal verschoben wird und welche zudem in ihren Eigenschaften (Partikelgröße, Porositätskennwerten, Morphologie) gut mit den standardmäßig im Arbeitskreis eingesetzten DVB-EVB-Polymeren übereinstimmen. Für die später erfolgenden vertiefenden Untersuchungen zur Änderung der Hydrophilie verschiedenster Materialien wäre es nichtsdestotrotz wünschenswert, dass Partikel mit Eigenschaften vorliegen, die für den chromatographischen Einsatz ähnlich gut geeignet sind wie DVB-EVB-Polymere. Dies ist bei den bisher hergestellten Polymethacrylaten nicht der Fall. Dieser Abschnitt beschäftigt sich daher mit der Synthese und Charakterisierung von Polymerpartikeln auf Basis von BDDMA, wobei der im UGELSTAD-Prozess bisher eingesetzte Saatlatex durch verschiedene Dispersionssaatlatices nach PAINE^[121] ausgetauscht wird. Die Eigenschaften dieser Saatlatices wurden bereits in Tabelle 11 (Abschnitt 3.1.1) dargestellt.

Der Einsatz von Dispersionssaatlatices zur Erzeugung poröser Polymerpartikel auf Basis methacrylischer Monomere ist literaturbekannt. TUNCEL et al. berichteten im Jahr 2002 von der Synthese makroporöser, hydroxygruppentragender Polymerpartikel auf Basis eines Dispersionssaatlatex aus Polystyrol.^[237] Die Polymerisation erfolgte mit DVB oder EGDMA in einem zweistufigen Quellverfahren und führte je nach eingesetztem Monomer erfolgreich zu Partikeln mit unterschiedlicher Porosität und unterschiedlich hydrophilen Eigenschaften.

Der Ersatz des GOODWIN-Saatlatex bei der Synthese der Standardpolymere war im Rahmen dieser Arbeit nicht zielführend (vergl. 3.1.1), bei der Synthese von Polymethacrylaten durch SCHÜTZE^[13] wurde der Einsatz eines Dispersionssaatlatex noch nicht in Betracht gezogen. Da die Optimierung der Partikeleigenschaften durch die Variation der Syntheseparameter bis hierher nicht erfolgreich war, wird nun eine Optimierung durch Ersatz des Saatlatex angestrebt. Aufgrund der schnellen Verfügbarkeit bietet sich hierfür der Dispersionssaatlatex an. Zielstellung ist die Synthese eines Polymethacrylats, das in seinen Eigenschaften dem DVB-EVB-Polymer näherkommt, als bisher möglich war. Eine Hydrophilieänderung, die zur Verschiebung des Bromatpeaks vor den Chloridpeak führen würde, ist jedoch nicht zu erwarten.

Die durchgeführten Synthesen basieren auf der Rezeptur des BDDMA-Polymers LMP_021, da dieses Polymethacrylat eine geringe Anzahl an Agglomeraten und Sekundärpartikeln aufweist, wodurch ein Einsatz in der Chromatographie problemlos möglich ist. Tabelle 30 gibt einen Überblick über die Polymere, die im Rahmen der Saatlatexvariation hergestellt wurden.

Tabelle 30: Polymerchargen mit Variation des eingesetzten Saatlatex.

Polymer-charge	Monomer	Saatlatex (Partikeldurchmesser)	Anpassung Syntheseparameter
LMP_064	BDDMA	LMSL_005 (1,82 µm)	Analog 021, nur Austausch SL
LMP_065	BDDMA	LMSL_005 (1,82 µm)	Anpassung Monomer/Porogen (43/57 → 50/50)
LMP_067	BDDMA	LMSL_005 (1,82 µm)	Organische Phase (Monomer + Porogen): 1,25faches Volumen
LMP_066	BDDMA	LMSL_005 (1,82 µm)	Organische Phase (Monomer + Porogen): 1,5faches Volumen
LMP_167	BDDMA	LMSL_005 (1,82 µm)	Organische Phase (Monomer + Porogen): 1,75faches Volumen
LMP_068	BDDMA	LMSL_005 (1,82 µm)	Organische Phase (Monomer + Porogen): 2faches Volumen
LMP_157	BDDMA	LMSL_005 (1,82 µm)	Anpassung Porogengemisch (Anteil Toluol 23% → 30%)
LMP_158	BDDMA	LMSL_005 (1,82 µm)	Analog_066 (1,5fache org. Phase) unter Anpassung Verhältnis Monomer/Porogen (43/57 → 50/50)
LMP_069	BDDMA	LMSL_004 (1,27 µm)	Analog_064, nur Austausch SL
LMP_070	BDDMA	LMSL_004 (1,27 µm)	Analog_068, nur Austausch SL
LMP_071	BDDMA	LMSL_009 (1,69 µm)	Analog_064, nur Austausch SL
LMP_072	BDDMA	LMSL_009 (1,69 µm)	Analog_071, Org. Phase (Monomer + Porogen): 1,5fach
LMP_073	BDDMA	LMSL_009 (1,69 µm)	Analog_071, Org. Phase (Monomer + Porogen): 2fach
LMP_077	BDDMA	LMSL_010 (0,96 µm)	Analog_064, nur Austausch SL

Wie anhand der Tabelle zu erkennen ist, kamen vier unterschiedliche Saatlatexchargen zum Einsatz, aus denen vier Gruppen an Polymeren hergestellt wurden. Innerhalb dieser Gruppen wurden unterschiedliche Anpassungen der Syntheseparameter vorgenommen. Folgende Strategien wurden zur Optimierung der Partikeleigenschaften angewandt:

- Erhöhung des Gesamtvolumens der organischen Phase → Ziel: hinreichend gute sphärische Form und Porosität sowie geringe Anzahl an Agglomeraten / Sekundärpartikeln

- Einsatz unterschiedlich großer Saatlatices → Ziel: optimale Partikelgröße (4 - 4,5 μm)
- Erhöhung des Anteils an Monomer im Monomer-Porogen-Gemisch → Ziel: Verringerung des Mikroporenanteils (gewünscht: DVB-EVB ~ 35%)
- Erhöhung des Anteils an Toluol im Porogengemisch (Toluol+Linalool) → Ziel: Verringerung des Mikroporenanteils (gewünscht: DVB-EVB ~ 35%)

Abbildung 55 zeigt die Polymerpartikel aus den Latices LMSL_005 und _004, welche innerhalb ihrer Gruppe die optimalste Morphologie aufweisen.

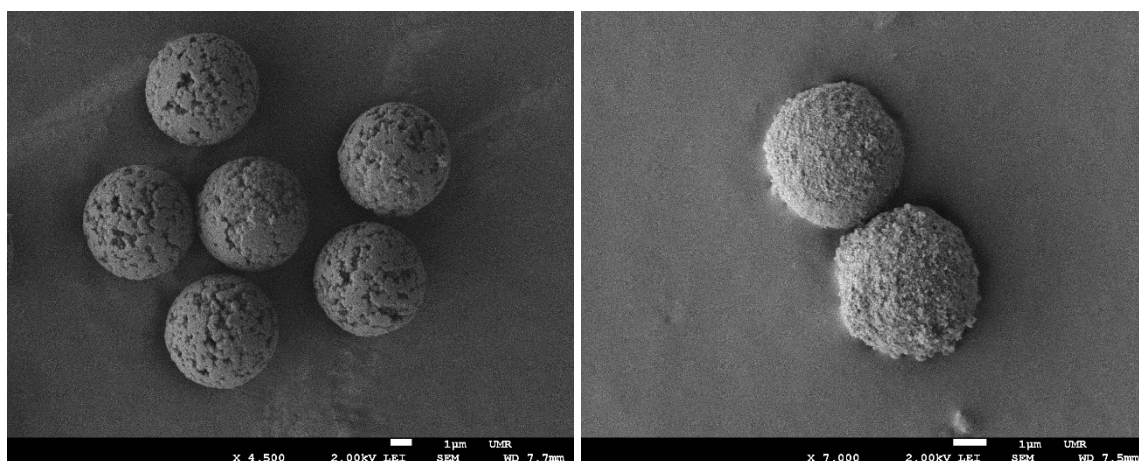


Abbildung 55: Poly-BDDMA-Partikel aus der Variation des eingesetzten Saatlatex. Links: LMP_066 (SL 1,82 μm ; 1,5fach org. Phase); Rechts: LMP_070 (SL 1,27 μm ; 2fach org. Phase);

Abbildung 56 zeigt die Partikel aus dem Latex LMSL_009 mit der optimalsten Morphologie. Mit LMSL_010 wurde lediglich eine Charge hergestellt, die ebenfalls dargestellt ist.

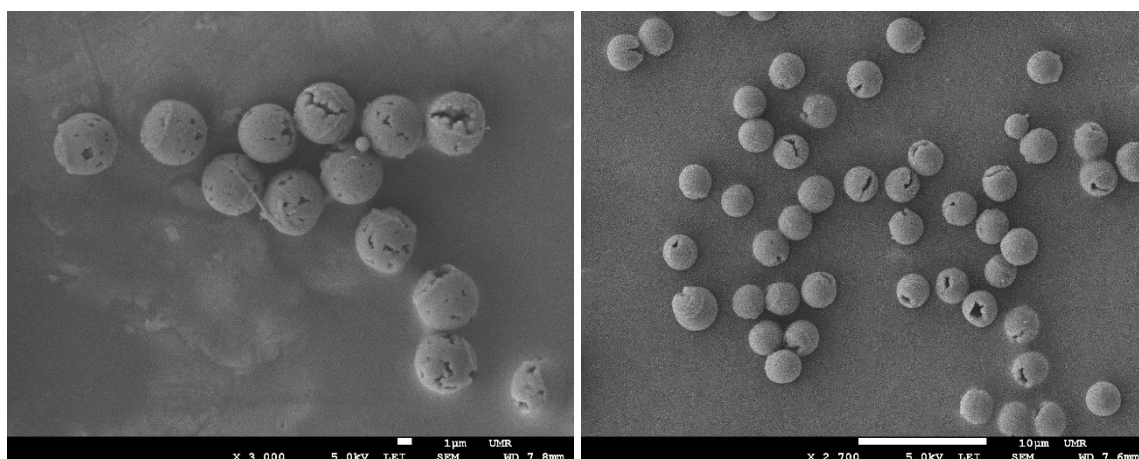


Abbildung 56: Poly-BDDMA-Partikel aus der Variation des eingesetzten Saatlatex. Links: LMP_072 (SL 1,69 μm ; 1,5fach org. Phase); Rechts: LMP_077 (SL 0,96 μm ; 1fach org. Phase).

Die Charge LMP_066 weist eine sichtbare (Makro-)Porosität auf, wobei die von außen sichtbaren Porengänge größer erscheinen als beim DVB-EVB-Polymer. LMP_070 zeigt keine von außen erkennbare Porosität, während LMP_072 und _077 unregelmäßig verteilte, große Porenöffnungen besitzen. Die geringe Anzahl an Agglomeraten und sekundären Partikeln fällt bei LMP_066 positiv auf. LMP_070 besteht hauptsächlich aus Agglomeraten, sodass durch das Sieben nur eine kleine Fraktion frei vorliegender Partikel gewonnen werden kann. LMP_072 enthält Bruchstücke, unregelmäßig geformte Partikel mit Fehlstellen sowie Agglomerate. Bei LMP_077 liegt eine hohe Anzahl an Partikeln mit lochartiger Fehlstelle vor.

Tabelle 31 zeigt die mittels REM und iSEC ermittelten Eigenschaften der Polymethacrylate im Vergleich zu einem Standardpolymer sowie der Charge LMP_021, auf der die angewendete Syntheserezeptur basiert.

Tabelle 31: Porositätskenndaten der Polymethacrylate auf Dispersionssaatlatex-Basis

Polymer-charge	Größe Latex d_p / μm	Molmasse Latex / g/mol	Größe Partikel d_p / μm	PDI	As/ m^2/g	$V_{p,s}$ / mL/g	ϕ_{50} / \AA	Mesoporen / %
LMP_066	1,82	67600	5,36	1,003	1022	0,90	36	42,1
LMP_070	1,27	152500	~ 4,46	1,002	1137	1,16	41	48,7
LMP_072	1,69	104300	4,40	1,004	1044	0,95	36	37,4
LMP_077	0,96	171800	2,81	1,004	884	0,96	44	28,4
LMP_006	1,14	235100	4,33	1,008	1101	1,29	47	56,5
LMP_021	1,14	235100	3,11	1,023	1285	0,75	23	38,0

Der Vergleich der Eigenschaften zeigt, dass die Charge LMP_070 dem DVB-EVB-Polymer LMP_006 am ähnlichsten ist, während LMP_077 die wenigsten Übereinstimmungen zeigt. LMP_072 hat einen ähnlichen Partikeldurchmesser sowie eine ähnliche spezifische Oberfläche wie LMP_066, unterscheidet sich jedoch im Porenvolumen, dem Porendurchmesser und dem Anteil an Mesoporen. LMP_066 enthält im Vergleich zu LMP_006 deutlich größere Partikel, während die Oberfläche ähnlich groß ist. Auch hier sind Porenvolumen, Porendurchmesser und der Anteil an Mesoporen kleiner als beim Standardpolymer. Anhand dieser Datenlage wird erwartet, dass das Polymer LMP_070 in den LC-Anwendungen am ehesten an die Trennleistung des DVB-EVB-Polymers anknüpfen kann.

Der Vergleich der Polymethacrylate aus den Dispersionslatices mit der Charge _021, die auf dem GOODWIN-Latex basiert, zeigt, dass durch den Einsatz größerer Latices die angestrebte Partikelgröße erreicht wird. Zudem konnten die Porositätseigenschaften in Richtung des Standardpolymers LMP_006 verschoben werden. Die zu Beginn formulierte Zielstellung der Herstellung von Polymethacrylaten, die in ihren Eigenschaften dem DVB-EVB-Polymer näherkommen, wurde somit erreicht.

Wie bereits in Abschnitt 2.8.1 beschrieben wurde, wirkt der eingesetzte Saatlatex im UGELSTAD-Prozess als Porogen, was sich anhand veränderter Porositätseigenschaften der resultierenden Polymere zeigen sollte.

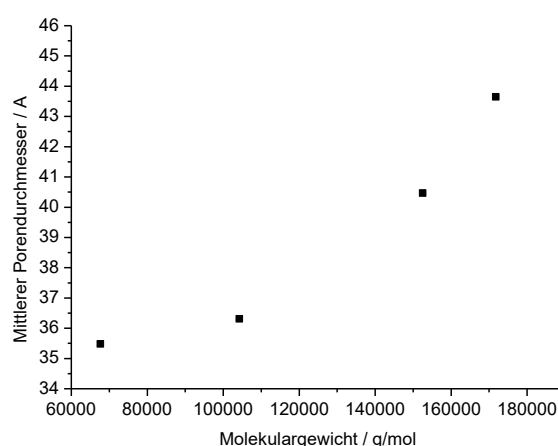


Abbildung 57: Auftragung der mittleren Porendurchmesser gegen das Molekulargewicht der eingesetzten Saatlatices.

Die Auftragung der mittleren Porendurchmesser der vier in Tabelle 31 vorgestellten Polymerchargen in Abbildung 57 zeigt, dass eine direkte Abhängigkeit der Porengröße vom Molekulargewicht der eingesetzten Saatlatices besteht. Die weiteren Porositätskennndaten der vier Polymerchargen (spezifische Oberfläche, Porenvolumen und Mesoporenanteil) zeigen keine eindeutige Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Saatlatex.

Die beobachtete Abhängigkeit lässt sich durch die porenbildende Wirkung des Saatlatex erklären. Je größer das Molekulargewicht des linearen Polystyrols ist, desto länger sind dessen Ketten, wodurch die während der Polymerisation entstehenden Poren größer werden. Da sich die linearen Ketten durch die freie Drehbarkeit der Bindungen auch verknäulen können, können so Poren entstehen, die nicht nur in der Länge, sondern auch in der Breite größer sind. Die bei Charge _077 beobachteten lochartigen Fehlstellen deuten laut SCHÜTZE^[13] auf eine Inkompatibilität zwischen organischer Phase und Saateilchen hin. Im vorliegenden Fall kann

jedoch anhand der HILDEBRAND-Parameter (BDDMA: $18,4 \text{ MPa}^{1/2}$ und PS: $18,7 \text{ MPa}^{1/2}$ ^[13]) keine solche Inkompatibilität festgestellt werden. Die lochartigen Fehlstellen lassen sich somit möglicherweise dadurch erklären, dass ein Saatlatex mit sehr hoher Molmasse eingesetzt wurde, der durch eine Phasenseparation während der Polymerisation stark porenbildend wirkt. Da die Charge LMP_021, welche auf dem GOODWIN-Latex basiert, der mit Abstand das größte Molekulargewicht aufweist, keinerlei Fehlstellen besitzt, ist davon auszugehen, dass bei der Synthese mit den Dispersionslatices noch andere Faktoren eine Rolle spielen.

Während der Dispersionspolymerisation wurde Polyvinylpyrrolidon zur Stabilisation der Latextröpfchen eingesetzt. Anhand von NMR- sowie CHN-Messungen kann festgestellt werden, dass die hier eingesetzten Dispersionslatices Rückstände dieses Stabilisators enthalten, welche dann im UGELSTAD-Prozess als weitere Porenbildner fungieren. Ist das wachsende BDDMA-Polymer kein Lösemittel für PVP, kann auch hier eine Inkompatibilität vorliegen, die zum Ausschluss des Stabilisators und damit zu Lochfehlstellen oder zur Phasenseparation und damit zur Bildung von Hohlkugeln führt.^[13] Die in den Chargen LMP_072 und _077 erkennbaren Fehlstellen äußern sich durch einen hohen Makroporenanteil (_072: 20,0% und _077: 31,6%). Makroporen sind für eine gute LC-Trennleistung nicht förderlich, da der Stoffaustausch verzögert ist und Diffusionseffekte eine größere Rolle spielen.

Anhand der Auswertung der Porositätsdaten unter Berücksichtigung der Saatlatexeigenschaften ist keine allgemeingültige Aussage darüber möglich, ob ein bestimmter Molmassenbereich oder eine Saatlatexart besser für die BDDMA-Polymerisation geeignet ist als andere.

Trotz der bereits beschriebenen ungünstigen morphologischen Eigenschaften einiger Chargen, die beispielsweise Partikel mit Fehlstellen sowie Agglomerate enthalten, ist es möglich, aus allen vier Polymethacrylaten Säulen für die Chromatographie zu packen und diese im IC- und RP-Modus zu untersuchen. Abbildung 58 zeigt die chromatographische Trennung der sieben Standardanionen auf den Anionenaustauschern, die auf unterschiedlichen Saatlatices basieren. Tabelle 32 zeigt die Trennleistung der vier Polymerchargen im Vergleich zum DVB-EVB-Polymer und zum Polymethacrylat LMP_021. Um den stark variierenden Partikelgrößen Rechnung zu tragen, wurde nach Gleichung (2.2-15) die dimensionslose reduzierte Bodenhöhe berechnet.

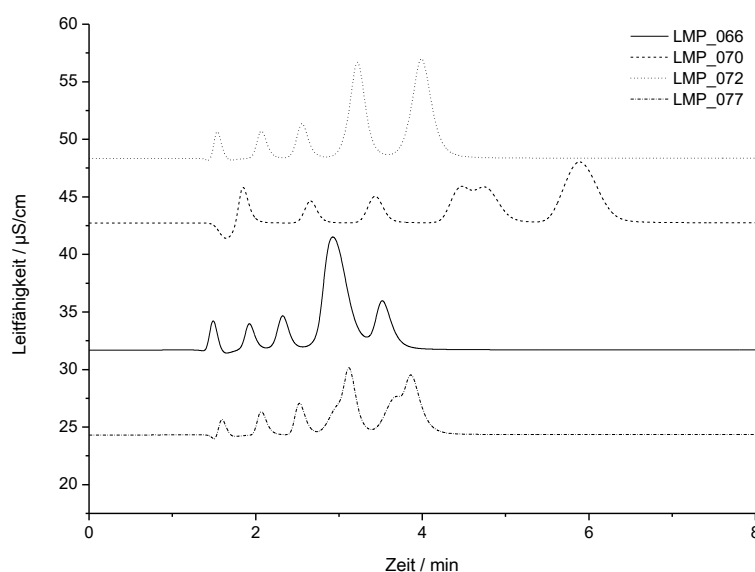


Abbildung 58: Chromatogramme der nach KALTZ funktionalisierten Polymethacrylate aus der Variation des Saatlatex; Eluent: LMP_066: 7,5 mM Na₂CO₃ + 0,75 mM NaOH, LMP_070/_072/_077: 7,5 mM NaHCO₃ + 3,75 mM Na₂CO₃; Säule: 100 x 4 mm; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min.

Es wird deutlich, dass die Funktionalisierung nach KALTZ erfolgreich durchgeführt werden konnte, jedoch keine Basislinientrennung aller Analyten möglich ist und die Leistungsfähigkeit aller Säulen stark eingeschränkt ist. Alle Peaks sind sehr breit, es findet Coelution statt und Flourid eluiert vor oder mit dem Totvolumen. Durch Verwendung von Einzelstandards kann die isolierte Betrachtung der einzelnen Analyten erfolgen.

Tabelle 32: Vergleich der LC-Performance eines Standardpolymers (LMP_006), eines Polymethacrylats auf GOODWIN-Basis (LMP_021) und der auf Dispersionssaatlatices basierenden Polymethacrylate.

Polymer-charge	d _p / µm	N (Butylbenzol) / m ⁻¹	red. Bodenhöhe	IC-Charge	N (Sulfat) / m ⁻¹	red. Bodenhöhe
LMP_066	5,36	30400	3,1 * 10 ⁻⁵	AK-P-410	8300	2,2 * 10 ⁻⁴
LMP_070	4,46	39060	2,9 * 10 ⁻⁵	AK-P-474 ^{1, 2}	11720	1,9 * 10 ⁻⁴
LMP_072	4,40	32120	3,5 * 10 ⁻⁵	AK-P-478 ^{1, 2}	10660	2,1 * 10 ⁻⁴
LMP_077	2,81	60440	2,9 * 10 ⁻⁵	AK-P-480 ^{1, 2}	7800	4,6 * 10 ⁻⁴
LMP_006	4,33	61475	1,9 * 10 ⁻⁵	AK-P-143	60850	3,8 * 10 ⁻⁵
LMP_021	3,11	67560	2,4 * 10 ⁻⁵	AK-P-199	17750	1,8 * 10 ⁻⁴

¹IC- Eluent: 7,5 mM NaHCO₃ + 3,75 mM Na₂CO₃; ²Propfpolymerisation mit BPO als Initiator + DMSO

Die Betrachtung der Trennleistung in der HPLC zeigt, dass keine der neuen Methacrylatchargen eine reduzierte Bodenhöhe für Butylbenzol erreicht, die ähnlich gut ist wie die vom Standardpolymer. Auch das GOODWIN-Methacrylat LMP_021 zeigt eine bessere Performance. In der IC sind die reduzierten Bodenhöhen für Sulfat bei allen vier Polymethacrylaten im Vergleich zum DVB-EVB-Polymer deutlich größer, was gleichbedeutend mit einer schlechteren Performance ist. Im Vergleich zur Charge LMP_021 zeigen die Polymere _066, _070 und _072 eine ähnlich gute Trennleistung, während LMP_072 eine deutlich schlechtere Bodenhöhe aufweist. Eine exakte Bewertung der funktionalisierten Säulen ist aufgrund der unterschiedlichen Syntheseparameter während der Pfropfpolymerisation nicht möglich (vergl. Tabelle 32). Wie erwartet wird die beste Trennleistung mit dem Polymer LMP_070 erreicht, welches Porositätseigenschaften aufweist, die dem Standardpolymer am ehesten gleichen. Auffallend ist jedoch, dass die Charge _021 trotz der vom Standardpolymer stärker abweichenden Porositätskennwerten besser für die LC geeignet scheint, als die neuen Chargen.

Tabelle 33 zeigt die Selektivitätskoeffizienten in IC und HPLC. Wie erwartet sind alle Säulen hydrophiler als das Standardpolymer, ein Platztausch von Bromat und Chlorid wird jedoch nicht erreicht. LMP_066 und _070 sind weniger selektiv für Bromat als LMP_021.

Tabelle 33: Selektivitätskoeffizienten aus IC und HPLC (Variation des eingesetzten Saatlatex).

Polymercharge	α (Bromat/Chlorid)	α (Toluol/Acetophenon)
LMP_066	1,06	2,13
LMP_070	1,02	2,09
LMP_072	1,35	2,11
LMP_077	1,38	2,13
LMP_021	1,14	2,09
LMP_044	-	2,60
AK-P-113	1,49	-
ASupp 5	0,85	-

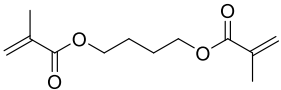
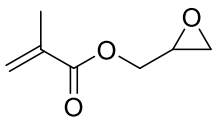
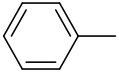
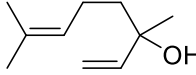
Insgesamt gesehen ist LMP_070 in Bezug auf Selektivität und Trennleistung am vielversprechendsten. Da diese Charge jedoch aufgrund der Vielzahl an Agglomeraten nicht chromatographietauglich ist, wird für die vertiefenden Untersuchungen auf LMP_066 zurückgegriffen, dessen Eigenschaften verglichen mit LMP_021 als hinreichend gut eingeordnet werden.

3.2.7 Untersuchungen zum Einsatz eines funktionellen Monomers

Aus den vorangegangenen Abschnitten sind Polymere vorhanden, welche zwar einer vertiefenden Untersuchung ihrer Polarität unterzogen werden sollen, jedoch nach wie vor noch nicht die gewünschte Änderung der Hydrophilie zeigen. Basierend auf dem Arbeitskonzept in Abschnitt 2.9 wird daher an dieser Stelle ein weiteres methacrylisches Monomer ausgewählt, welches mit seiner funktionellen Gruppe eine Ansatzstelle bietet, durch die mittels Modifikation nach der Polymerisation eine Änderung der Hydrophilie hervorgerufen werden kann. Das Molekül Glycidylmethacrylat erfüllt mit seiner Epoxy-Funktionalität diese Anforderung.

Tabelle 34 zeigt die Strukturen und Eigenschaften der verwendeten Ausgangsstoffe für die Polymerisationen mit GMA.

Tabelle 34: Eigenschaften der Ausgangsstoffe für die Synthesen mit dem funktionellen Monomer.

Verbindung	Struktur	δ / MPa ^{1/2}	log Pow	c _{max} , Wasser / mg/L
BDDMA		18,4 ^[13]	3,1 ^[219]	243 (20 °C) ^[219]
GMA		-	0,96 ^[238]	unlöslich (20 °C) ^[238]
Toluol		18,2 ^[222]	2,65 ^[218]	500 (15 °C) ^[223]
Linalool		20,5 ^[19]	2,97 ^[224]	1450 (20 °C) ^[224]

In der Literatur sind vor allem GMA-haltige Polymere bekannt, welche mittels einer Copolymerisation mit dem Quervernetzer EGDMA synthetisiert werden. Es existieren jedoch auch Arbeiten zum Einsatz von DVB als Quervernetzer. SVEC et al. stellten 1997 hydrolysierte Poly-GMA-EGDMA-Partikel für den Einsatz in der NP-HPLC vor.^[2] Für die Anreicherung von Enzymen synthetisierten TUNCCEL et al. im Jahr 1998 Copolymere aus GMA, EGDMA und Styrol^[136], während auf GMA und DVB basierende Partikel für den Einsatz als hochkapazitive Anionenaustauscher 2016 von ZHU et al. beschrieben wurden.^[109] SCHÜTZE stellte in ihrer Arbeit die Synthese von Copolymeren aus Butandioldiacrylat (BDDA) und GMA vor, die anschließend auf unterschiedlichen Wegen zu Anionenaustauschern umgesetzt wurden.^[13]

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Copolymerisation des gut für den UGELSTAD-Prozess geeigneten Monomers BDDMA mit dem funktionellen Monomer GMA anhand zweier unterschiedlicher Syntheserezepturen untersucht werden. Als Basis dienen die Polymerchargen LMP_021 aus der Variation des Quervernetzeranteils (Abschnitt 3.2.4) und LMP_066 aus der Variation des eingesetzten Saatlatex (Abschnitt 3.2.6), wobei jeweils ein Teil des Monomers BDDMA durch GMA ersetzt werden soll. Als Orientierung für den Anteil an GMA dienen die oben genannten Veröffentlichungen zu diesem Thema. SCHÜTZE nutzte für ihr Polymer 30% GMA bezogen auf das Monomergesamtvolumen, TUNCEL bis zu 33%. Die Polymere von ZHU enthielten bis zu 50% GMA, hier bezogen auf die Gesamtmasse der beiden Monomere GMA und DVB. Da bis hierher keine Erfahrungen zur Copolymerisation von BDDMA und GMA im UGELSTAD-Prozess vorliegen, werden für das Polymer LMP_026 zunächst 10% des Monomervolumens durch GMA ersetzt. Der Monomerenanteil der organischen Phase (36 mL) setzt sich in diesem Fall aus 3,6 mL GMA und 32,4 mL BDDMA zusammen.

Abbildung 59 zeigt eine Detail- und eine Nahaufnahme der Charge LMP_026 mit 10% GMA.

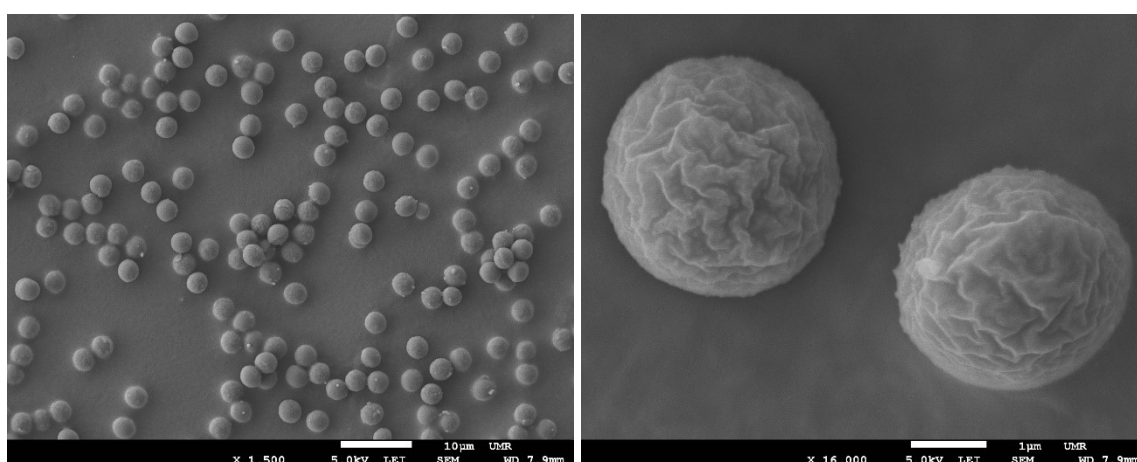


Abbildung 59: REM-Aufnahmen des EGDMA-GMA-Copolymers LMP_026 (10% GMA).

$$d_p = 3,14 \mu\text{m}, U = 1,007.$$

Die Polymerisation führt zu Partikeln mit einer monodispersen Größenverteilung ($U=1,007$) und einem mittleren Partikeldurchmesser von $3,14 \mu\text{m}$. Die Charge enthält nur eine sehr geringe Anzahl sekundärer Partikel und einige Agglomerate, welche sich durch das Sieben jedoch gut abtrennen lassen. Die Betrachtung der Nahaufnahme zeigt, dass die Partikel keine glatte Oberfläche besitzen wie das Polymer _021, auf dem sie basieren. Die Partikel wirken, als seien sie beim Trocknen geschrumpft, was zu einer faltenartigen Oberfläche führt. Diese Beobachtung wird dadurch gestützt, dass das Packen von Säulen für die iSEC- und HPLC-Charakterisierung aufgrund zu hoher Gegendrucke scheitert, was auf eine Quellung hindeutet.

Die Partikel scheinen also nicht ausreichend quervernetzt zu sein, um ein starkes Quellen in der Slurryflüssigkeit, was zur Undurchlässigkeit der Säule führt, zu verhindern. Die Funktionalisierung mittels Pfropfpolymerisation und das Packen der IC-Säule dagegen konnte erfolgreich durchgeführt werden, es ist jedoch keine IC-Kapazität zu beobachten. Die Partikel der Charge LMP_026 quellen also in organischen Lösemitteln zu stark, um sie chromatographisch einsetzen zu können, während sie im wässrigen Medium zwar zu packen sind, allerdings nicht als Ionenaustauscher fungieren können. Aufgrund des negativen Ergebnisses soll die nächste Copolymerisation von GMA und BDDMA daher auf Basis des Poly-BDDMA LMP_066 erfolgen. Da LMP_026 einen zu geringen Quervernetzungsgrad zu haben scheint, wird die Menge an GMA in der organischen Phase gesenkt.

Abbildung 60 zeigt eine Detail- und eine Nahaufnahme der Charge LMP_093 mit 1% GMA.

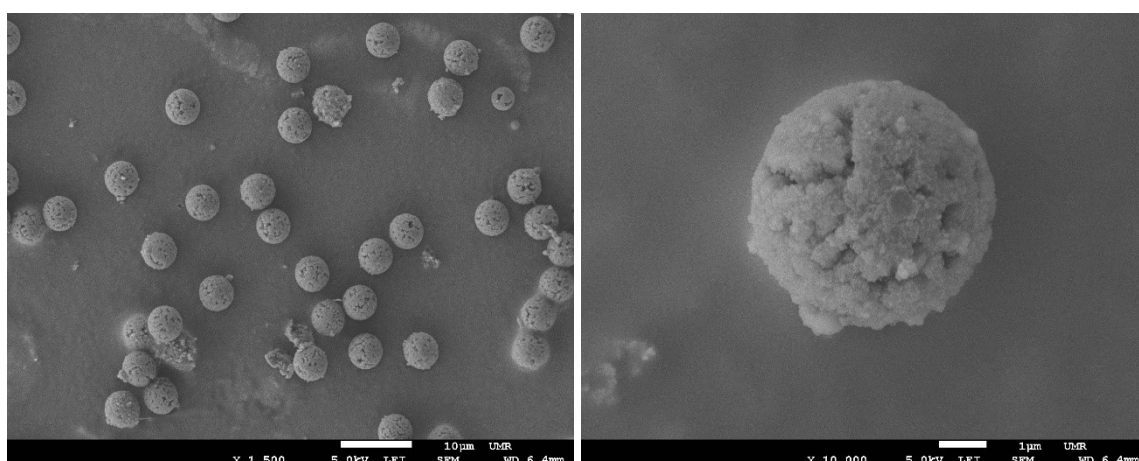


Abbildung 60: REM-Aufnahmen des EGDMA-GMA-Copolymers LMP_093 (1% GMA).

Es werden Partikel mit einer monodispersen Größenverteilung ($U=1,003$) und einem mittleren Partikeldurchmesser von $5,03 \mu\text{m}$ erhalten. Die Charge enthält eine höhere Anzahl sekundärer Partikel als LMP_026, während kaum Agglomerate vorhanden sind. In der Nahaufnahme sind an der Außenseite Porengänge erkennbar und die Partikel wirken nicht geschrumpft.

Tabelle 35: Eigenschaften der Charge LMP_093 im Vergleich zu DVB-EVB und Poly-BDDMA.

Polymercharge	Partikelgröße $d_p / \mu\text{m}$	PDI	$A_s /$ m^2/g	$V_{p,s} /$ mL/g	$\phi_{50} /$ \AA	Mesoporen $/ \%$
LMP_093	5,03	1,003	899	0,98	44	40,7
LMP_006	4,33	1,008	1101	1,29	47	56,5
LMP_066	5,36	1,003	1022	0,90	36	42,1

Tabelle 35 zeigt die Porositätseigenschaften des Polymers mit 1% GMA. Die Charakteristika tendieren in die gewünschte Richtung, die Zahlenwerte sind jedoch allesamt niedriger als beim Standardpolymer DVB-EVB, wie es bisher bei jeglichen Polymethacrylaten der Fall war. Da eine Charakterisierung mittels iSEC möglich ist, ist davon auszugehen, dass der Quervernetzungsgrad innerhalb der Partikel ausreichend hoch ist, um ein Quellen in organischen Lösemitteln zu unterbinden. Die Pfropfpolymerisation zur Funktionalisierung konnte erfolgreich durchgeführt werden, das Bromatsignal findet sich im IC-Chromatogramm jedoch deutlich hinter dem Chloridsignal ($\alpha = 1,35$). Die Charge LMP_093 erscheint aufgrund dieser ersten Ergebnisse geeignet, um zu einem späteren Zeitpunkt weitere Modifikationsschritte mit dem Polymer durchzuführen.

Abbildung 61 zeigt eine Detail- und eine Nahaufnahme der Charge LMP_094 mit 5% GMA.

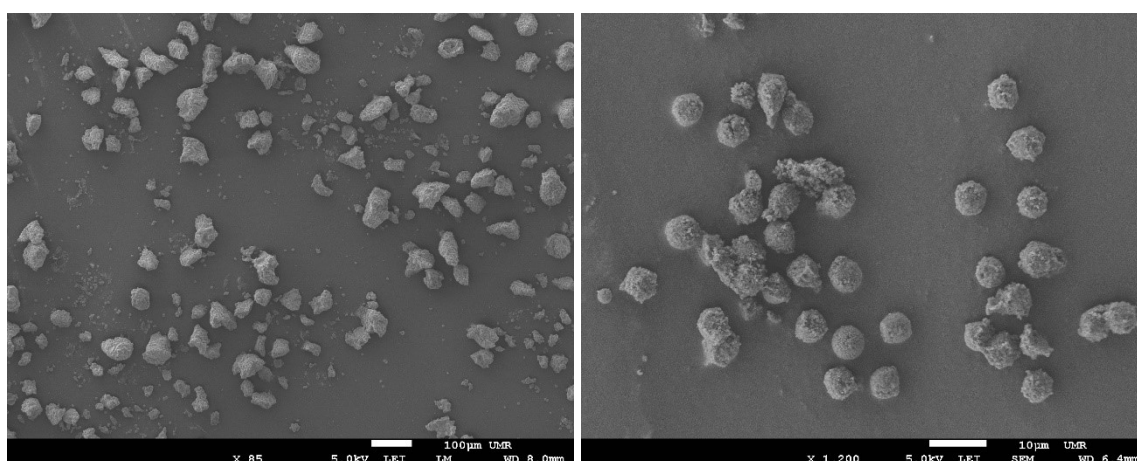


Abbildung 61: REM-Aufnahmen des EGDMA-GMA-Copolymers LMP_094 (5% GMA).

$d_p = \sim 6,18 \mu\text{m}$, $U = \sim 1,089$.

Es wird eine Polymercharge erhalten, die fast ausschließlich aus sehr großen Agglomeraten besteht (Abbildung links). Die geringe Anzahl an frei vorliegenden Partikeln weicht zum Teil stark von der sphärischen Form ab (Abbildung rechts). Aufgrund der geringen Chargengüte wird von einer Charakterisierung sowie weiteren Modifikationen des Polymers abgesehen.

Um eine Aussage über den Einbau beider Monomere in das Polymer treffen zu können, wird die Elementarzusammensetzung der GMA-BDDMA-Copolymere herangezogen. Tabelle 36 zeigt die berechneten Werte im Vergleich zu den gemessenen Werten. Aufgrund von Messunsicherheiten kann anhand der geringen Unterschiede zwischen berechnetem und gemessenem Wert nicht bewertet werden, ob beide Monomere wie erwartet in die Polymere eingebaut wurden. Auffallend ist, dass das Polymer mit 5% GMA (LMP_094) deutlich

weniger Kohlenstoff enthält, als es nominell enthalten sollte. Dies deutet auf eine Inkompatibilität innerhalb der organischen Phase hin, wodurch möglicherweise weniger BDDMA in den gequollenen Latextröpfchen polymerisiert wurde, als erwartet. Dadurch verschiebt sich der gemessene Kohlenstoffgehalt mehr in Richtung des Monomers GMA, welches den niedrigeren Kohlenstoffanteil aufweist. Eine Polymerisation von BDDMA außerhalb der Tröpfchen erklärt den hohen Anteil agglomerierter Partikel.

Tabelle 36: Vergleich der Elementzusammensetzung (berechnet und gemessen).

Polymer-charge	C / % (ber.)	H / % (ber.)	O / % (ber.)	C / % (gem.)	H / % (gem.)	O / % (gem.)
LMP_026	63,25	7,93	28,83	63,33	8,23	28,35
LMP_093	63,65	8,01	28,33	63,32	8,12	28,62
LMP_094	63,47	7,97	28,55	62,77	8,17	28,58

Im Rahmen der in diesem Abschnitt dargestellten Syntheseansätze konnte mit der Charge LMP_093 erfolgreich ein Polymer hergestellt werden, welches durch das Monomer GMA funktionelle Gruppen als Ansatzstellen für Modifikationsreaktionen enthält. Diese werden zu einem späteren Zeitpunkt vorgestellt (vergl. Abschnitt 3.2.10).

3.2.8 Untersuchungen zum Einsatz eines hydrophilen Quervernetzers

Um das Ziel der Verschiebung des Bromatsignals in der IC mittels eines Polymethacrylats zu erreichen, ohne nach der Polymerisation Modifikationen durchführen zu müssen, wie es beim GMA-BDDMA-Polymer der Fall ist, wird an dieser Stelle ein Monomer ausgewählt, das aufgrund seiner Struktur direkt zu einem hydrophilen Polymer führen sollte. Abbildung 62 zeigt die Strukturformel von Glyceroldimethacrylat (GDMA), welches durch die beiden Vinylgruppen als Quervernetzer und durch die Hydroxygruppe gleichzeitig als funktionelles Monomer fungieren kann. Zudem sorgt die OH-Gruppe für eine erhöhte Hydrophilie im Vergleich zu den bisher eingesetzten Methacrylaten.

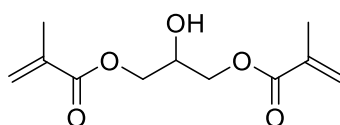
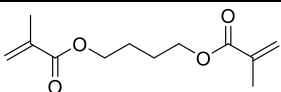
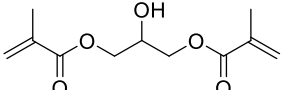
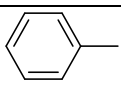
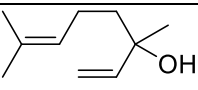


Abbildung 62: Strukturformel des hydrophilen Monomers Glyceroldimethacrylat.

HOSOYA et al. setzten das oben abgebildete Monomer zusammen mit dem monovalenten Molekül Glycerolmonomethacrylat bereits im Jahr 1994 zur Synthese eines Copolymers für Anwendungen in der HPLC ein.^[239] In den 2010er Jahren veröffentlichte TUNCEL eine Reihe von Arbeiten zur Synthese unterschiedlicher Polymere, welche in der HILIC^{[143][145]} und der wässrigen SEC^[142] nutzbar sind. Für den HILIC-Modus wurde GDMA im einen Fall mit Glycerol-1,3-diglycerolatdiacrylat (GDGDA) copolymerisiert und anschließend mit Sulfo-betainen funktionalisiert, im anderen Fall erfolgte eine direkte Copolymerisation von GDMA mit dem funktionellen Monomer 1-(3-Sulfopropyl)-2-vinylpyridiniumhydroxid (SVP). Die stationäre Phase für die wässrige SEC wurde in einem zweistufigen Saatverfahren ebenfalls aus den Monomeren GDMA und GDGDA hergestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit soll GDMA als alleiniges Monomer oder in Verbindung mit BDDMA im UGELSTAD-Prozess eingesetzt werden, um sphärische, poröse Partikel zu erzeugen. Im Gegensatz zu den oben genannten Veröffentlichungen soll der Anwendungsbereich in der IC liegen, wofür die hergestellten Polymere einer Funktionalisierung unterzogen werden. Um den Einfluss der Hydrophilie unterschiedlicher stationärer Phasen auf die Retentionseigenschaften genauer untersuchen zu können, soll zudem eine Polymerbibliothek synthetisiert werden, welche unterschiedliche Anteile des hydrophoben Monomers (BDDMA) und des hydrophilen Monomers (GDMA) enthält (LMP_193 bis LMP_200). Tabelle 37 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der Reaktanden, welche für die Polymerisationen mit dem hydrophilen Monomer eingesetzt wurden.

Tabelle 37: Eigenschaften der Ausgangsstoffe für die Synthesen mit dem hydrophilen Monomer.

Verbindung	Struktur	δ / MPa ^{1/2}	log Pow	c _{max, Wasser} / mg/L
BDDMA		18,4 ^[13]	3,1 ^[219]	243 (20 °C) ^[219]
GDMA		-	1,54 ^[240] (geschätzt)	10025 (25 °C) ^[240] (geschätzt)
Toluol		18,2 ^[222]	2,65 ^[218]	500 (15 °C) ^[223]
Linalool		20,5 ^[199]	2,97 ^[224]	1450 (20 °C) ^[224]

Der Wert des Octanol-Wasser-Koeffizienten und die Löslichkeit von GDMA in Wasser zeigen, dass das Molekül eine deutlich höhere Affinität zu Wasser besitzt als BDDMA. Die Eigenschaften des Monomers sprechen also in der Theorie nicht für eine problemlose Einsetzbarkeit im UGELSTAD-Prozess. Da in Abschnitt 3.2.5 jedoch bereits gezeigt wurde, dass die Löslichkeitseigenschaften allein kein ausreichend guter Indikator für die Kompatibilität sind, wird GDMA trotzdem zur Polymersynthese eingesetzt.

Tabelle 38 zeigt die unterschiedlichen Polymerchargen, welche basierend auf dem Polymethacrylat LMP_066 (100% BDDMA, Dispersionssaatlatex) aus Abschnitt 3.2.6 zur Untersuchung der Einsetzbarkeit von GDMA synthetisiert wurden.

Tabelle 38: Polymerchargen mit unterschiedlichen Anteilen des hydrophilen Quervernetzers.

Polymer-charge	Monomer 1	Monomer 2	Anpassung Syntheseparameter
LMP_168	GDMA	-	Analog 066, nur Austausch Monomer
LMP_174	GDMA	-	Analog 168, Anpassung Porogengemisch (Anteil Toluol 23% → 35%)
LMP_178	GDMA	-	Analog 168, Anpassung Porogengemisch (Anteil Toluol 23% → 50%)
LMP_179	GDMA	-	Analog 168, Anpassung Porogengemisch (Anteil Toluol 23% → 70%)
LMP_180	GDMA	-	Analog 168, Anpassung Porogengemisch (Anteil Toluol 23% → 90%)
LMP_183	GDMA	-	Analog 174, Anpassung Verhältnis Monomer/Porogen (43/57 → 38/62)
LMP_184	GDMA	-	Analog 174, Anpassung Verhältnis Monomer/Porogen (43/57 → 29/71)
LMP_193	GDMA 100%	BDDMA 0%	Analog 174, Anpassung Verhältnis Monomer/Porogen (43/57 → 35/65)
LMP_194	GDMA 90%	BDDMA 10%	Analog 193
LMP_195	GDMA 75%	BDDMA 25%	Analog 193
LMP_196	GDMA 60%	BDDMA 40%	Analog 193
LMP_197	GDMA 50%	BDDMA 50%	Analog 193
LMP_198	GDMA 85%	BDDMA 15%	Analog 193
LMP_199	GDMA 25%	BDDMA 75%	Analog 193
LMP_200	GDMA 0%	BDDMA 100%	Analog 193

Als Einstieg in die Synthese mit dem hydrophilen GDMA wird die Rezeptur des Polymethacrylats LMP_066 unter Austausch des Monomers angewendet. Alle weiteren Syntheseparameter werden beibehalten. Abbildung 63 zeigt REM-Aufnahmen der erhaltenen Partikel.

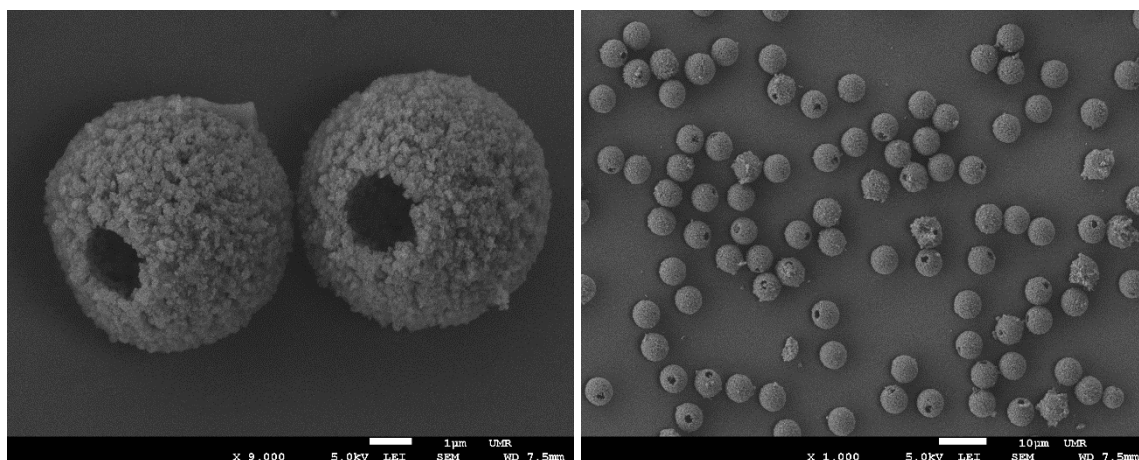


Abbildung 63: REM-Aufnahmen des GDMA-Polymers LMP_168. $d_p = 5,99 \mu\text{m}$, $U = 1,003$.

Die synthetisierten Partikel weisen einen mittleren Partikeldurchmesser von $5,99 \mu\text{m}$ bei einer sehr guten Polydispersität von 1,003 auf. Die Beschaffenheit der Oberfläche ähnelt den Partikeln des Standardpolymers DVB-EVB (vergl. Abbildung 28) stärker als den bisher als am optimalsten eingeordneten MA-Partikeln LMP_066 (vergl. Abbildung 55). Auffallend sind jedoch die großen lochartigen Fehlstellen, welche bei einer Vielzahl der Partikel auftreten. Nach FRÉCHET^[241] und SCHÜTZE^[13] sind diese Stellen ein Resultat der Inkompatibilität von Monomer (hier GDMA) und Saatlatex (hier PS). Das verwendete Monomer scheint kein Lösemittel für den Saatlatex zu sein, sodass dieser bereits in der Quellphase, während der Aufnahme des Monomers in die vorgequollenen Tröpfchen, ausgeschlossen wird (vergl. Abbildung 64).

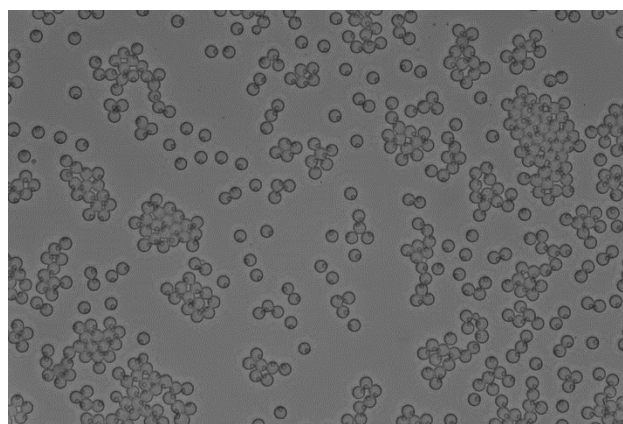


Abbildung 64: Lichtmikroskopische Aufnahme von LMP_168 nach 30 Minuten Quellzeit.

Es ist davon auszugehen, dass der Polaritätsunterschied von Polystyrol und GDMA so groß ist, dass eine Löslichkeit der Komponenten ineinander nicht möglich ist. Da während der Quellphase eine große Menge an Monomer in die vorgequollenen Latextröpfchen aufgenommen wird, verschiebt sich die Polarität der Tropfen in Richtung des hydrophilen GDMA, sodass der hydrophobe Latex ausgeschlossen wird. Um dieses Problem zu umgehen, müsste die Polarität innerhalb der quellenden Latex-Monomer-Porogen-Tröpfchen in die hydrophobe Richtung verschoben werden. Die organische Phase enthält neben dem hydrophilen Monomer zusätzlich die beiden Porogene Toluol (eher hydrophob) und Linalool (eher hydrophil). Eine Veränderung der Polarität der organischen Phase ist also über eine Anpassung des Verhältnisses von Linalool zu Toluol möglich. Mit den Chargen LMP_174, LMP_178, LMP_179 und LMP_180 (vergl. Abbildung 65) wird der Toluolanteil im Porogengemisch daher von 23% über 35%, 50% und 70% auf 90% gesteigert, um einen Ausschluss des Saatlatex und damit die Ausbildung von Lochfehlstellen zu unterbinden.

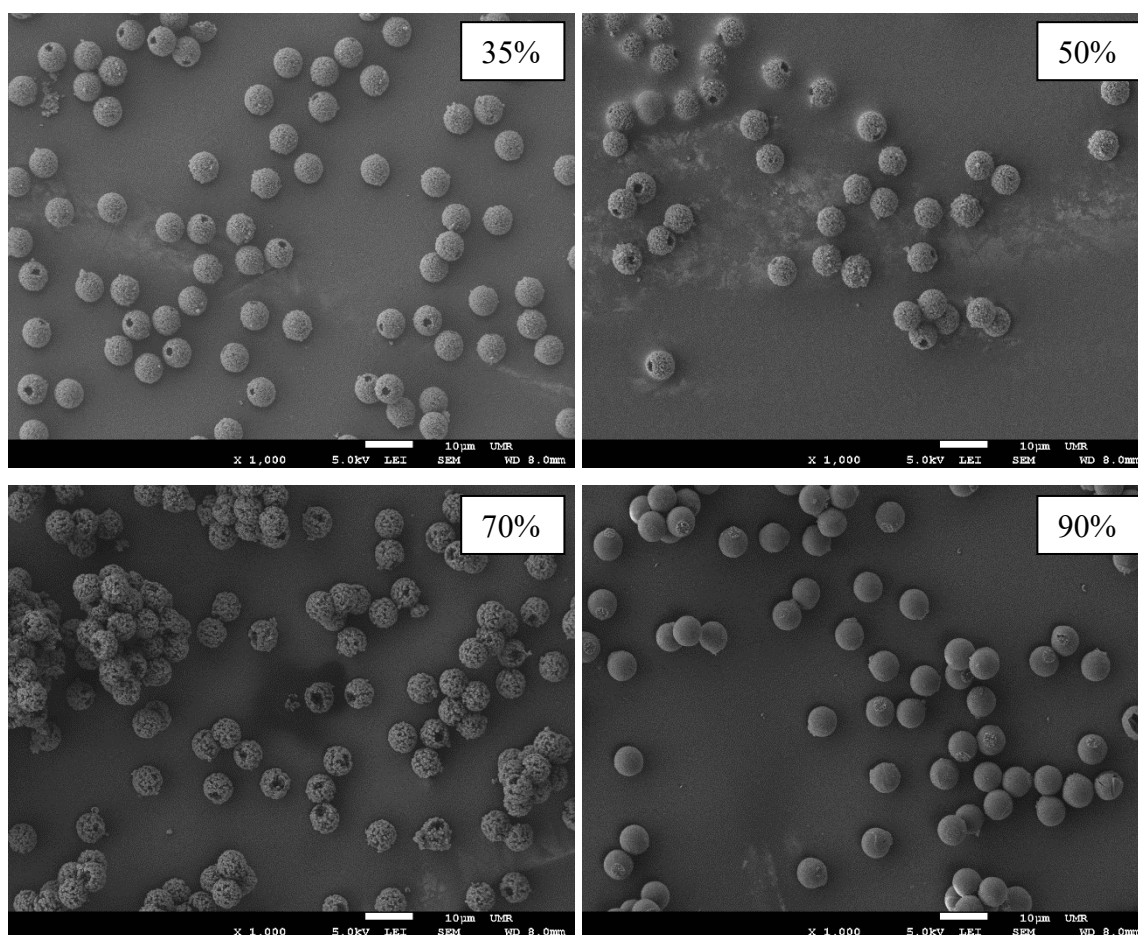


Abbildung 65: Poly-GDMA-Partikel mit variiertem Toluolanteil. Oben links: LMP_174 - 35%; Oben rechts: LMP_178 - 50%; Unten links: LMP_179 - 70%; Unten rechts: LMP_180 – 90%.

Anhand der REM-Aufnahmen ist erkennbar, dass eine Steigerung des Toluolanteils bis auf 70% (LMP_179) den Ausschluss des Saatlatex nicht verhindert und nach wie vor lochartige Fehlstellen vorhanden sind. Weiterhin führt die Erhöhung des hydrophoben Anteils des Porogengemischs augenscheinlich dazu, dass größere Porengänge entstehen, was der Fall ist, wenn das Porogen kein Lösemittel für das wachsende Polymer, wie in Abschnitt 2.8.1 beschrieben, ist. Die vergrößerten Poren sind bis zu einem Toluolanteil von 70% zu beobachten, während bei der Verwendung von 90% Toluol bereits Hohlkugeln mit einer glatten äußeren Oberfläche entstehen. DEVON erklärte die Ausbildung von Hohlkugeln in seiner Forschungsarbeit von 2002 durch eine Phasenseparation zwischen dem mit Porogen gequollenen Saatlatex und dem verwendeten Monomer.^[242] Da im vorliegenden Reaktionssystem mit 90% Toluol und Polystyrol dem hydrophilen Monomer GDMA zwei hydrophobe Komponenten gegenüberstehen, ist davon auszugehen, dass die von DEVON beschriebene Phasenseparation eintritt und Hohlkugeln entstehen. Ein qualitativer Vergleich der REM-Aufnahmen von LMP_168 (23% Toluol im Porogengemisch) und LMP_174 (35% Toluol im Porogengemisch) lässt die Vermutung zu, dass die Anzahl an Partikeln mit Lochfehlstelle bei der zweitgenannten Charge etwas geringer ist. Die nun folgenden Polymerisationen werden daher auf Basis der Rezeptur von LMP_174 durchgeführt.

Da die Anpassung der Polarität der organischen Phase durch Erhöhung des Toluolanteils nicht zur gänzlichen Vermeidung von Lochfehlstellen führt, müssen weitere Veränderungen der Syntheseparameter vorgenommen werden. Eine weitere Möglichkeit, die organische Phase hydrophober zu gestalten und so den Ausschluss des Saatlatex zu vermeiden, ist die Veränderung des Verhältnisses von Monomer zu Porogengemisch. Bisher belief sich dieses Verhältnis, basierend auf der Reproduktionssynthese aus Abschnitt 3.2.2, auf 43% Monomer und 57% Porogengemisch. Mit den Chargen LMP_183, _184 und _193 wird der Anteil an Porogengemisch auf 62%, 71% und 65% gesteigert. Alle weiteren Syntheseparameter werden beibehalten, so auch das Verhältnis von Toluol zu Linalool innerhalb des Porogengemischs. Das Verhältnis 35% Monomer zu 65% Porogen wird ausgewählt, da es der Zusammensetzung der organischen Phase aus der Standardsynthese (Poly-DVB-EVB) entspricht.

Abbildung 66 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der drei Polymerchargen, welche mit variierendem Anteil an Porogengemisch hergestellt wurden. Zum Vergleich ist zudem die Charge LMP_174 abgebildet, deren Rezeptur die Basis für diese Synthesevariation darstellt.

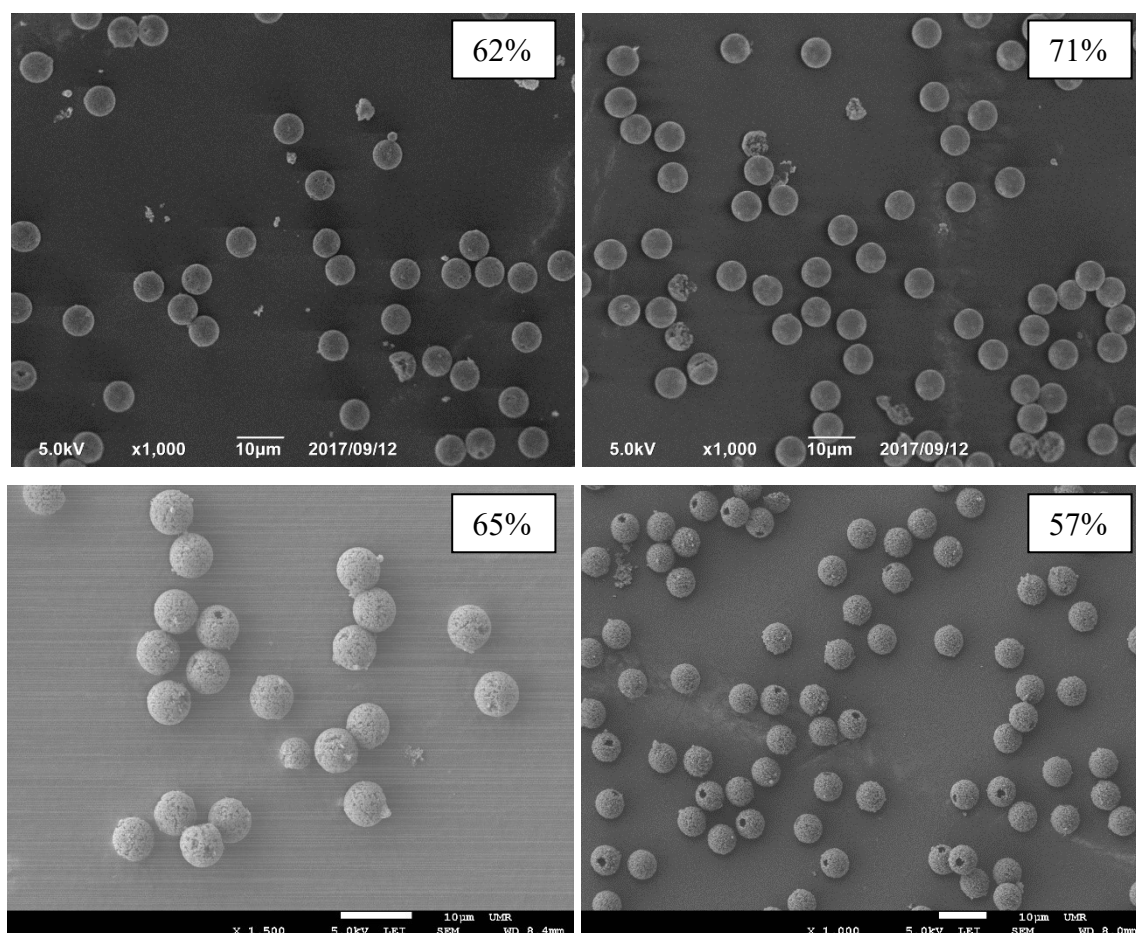


Abbildung 66: Poly-GDMA-Partikel mit variiertem Porogenanteil. Oben links: LMP_183 - 62%;
Oben rechts: LMP_184 - 71%; Unten links: LMP_193 - 65%; Unten rechts
Vergleichscharge: LMP_174 – 57%.

Die Mikroskopaufnahmen zeigen, dass in allen drei Chargen, die mit einem im Vergleich zu LMP_174 höheren Anteil an Porogen im Reaktionsgemisch hergestellt wurden, deutlich weniger oder keine Partikel mit Lochfehlstellen vorhanden sind. Die Polarität der organischen Phase verändert sich also zugunsten der Löslichkeit des Polystyrolsaatlatex, sodass dieser nicht mehr während der Quellphase aus den wachsenden Tröpfchen ausgeschlossen wird. Mit der Reduktion der Fehlstellen geht jedoch eine steigende Anzahl an zerbrochenen Partikeln einher. Anhand dieser ist gut erkennbar, dass im Inneren der Partikel eine permanente Porosität vorliegt. Da die Effizienz von Säulen jedoch mit dem Vorliegen vieler irregulärer Teilchen (Sekundärpartikel, Bruchstücke) schlechter wird, ist die Charge LMP_184 mit 71% Porogenanteil nicht für den chromatographischen Einsatz geeignet. Als Basis für folgende Polymerisationen wird die Charge LMP_193 (Abbildung 66, unten links) ausgewählt, da die Anzahl an Agglomeraten, Bruchstücken und Partikeln mit Lochfehlstellen hinreichend gering erscheint, um eine chromatographische Charakterisierung durchzuführen.

Tabelle 39 fasst Eigenschaften des GDMA-Polymers LMP_193 im Vergleich zu Poly-DVB-EVB (LMP_006) und Poly-BDDMA (LMP_066) zusammen.

Tabelle 39: Eigenschaften der Charge LMP_193 im Vergleich zu DVB-EVB und Poly-BDDMA.

Polymercharge	Partikelgröße $d_p / \mu\text{m}$	PDI	$A_s / \text{m}^2/\text{g}$	$V_{p,s} / \text{mL/g}$	$\phi_{50} / \text{\AA}$	Mesoporen / %
LMP_193	6,31	1,004	113	1,36	479	37,7
LMP_006	4,33	1,008	1101	1,29	47	56,5
LMP_066	5,36	1,003	1022	0,90	36	42,1

Die Charge besteht aus eher großen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 6,31 μm bei einer erneut guten Polydispersität von 1,004. Auffällig ist die iSEC-Charakterisierung mit Werten von 479 \AA für den Porendurchmesser ϕ_{50} sowie 1,36 mL/g für das Porenvolumen und die daraus resultierende sehr geringe spezifische Oberfläche von 113 m^2/g . Wie in Abschnitt 2.8.1 erläutert wurde, entstehen derartige Porositätscharakteristika beim Einsatz eines Nonsolvents als Porogen. Im Fall der Charge LMP_193 bedeutet dies, dass das verwendete Porogengemisch aus Toluol und Linalool kein Lösemittel für das wachsende GDMA-Polymer ist. Eine detaillierte Betrachtung der iSEC-Daten anhand der Methode von HALÁSZ^[176] scheint sinnvoll, um die Unterschiede zwischen den drei Polymerarten spezifizieren zu können.

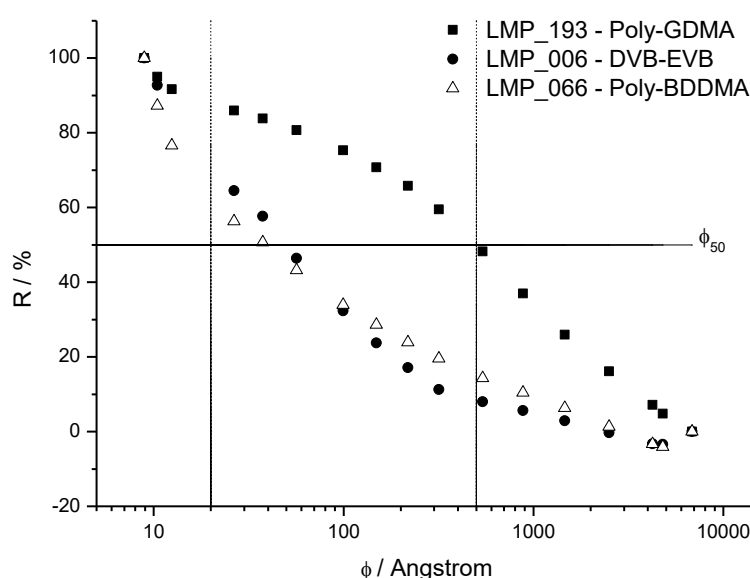


Abbildung 67: Rückstandssummenverteilung nach HALÁSZ (logarithmiert) für Poly-DVB-EVB, Poly-BDDMA und Poly-GDMA

Abbildung 67 zeigt die Rückstandssummenverteilung nach HALÁSZ mit logarithmisch skaliertter X-Achse. Die horizontale Linie markiert den Wert der Rückstandssumme von 50%, bei welchem der mittlere Porendurchmesser ϕ_{50} in Ångstrom ablesbar ist. Die beiden vertikalen Linien markieren die Grenzen der Porenklassifizierung nach IUPAC^[164] und unterteilen die X-Achse in einen Mikro-, Meso- und Makroporenbereich. Läge im Polymer eine homogene Porengrößenverteilung vor, so träte die oben abgebildete Kurve in linearer Form auf.^[19] Im Falle von bi- oder multimodaler Porenverteilung wären mindestens zwei verschiedene Steigungen erkennbar.

Alle drei Kurven zeigen, dass die Porengrößen innerhalb der Partikel nicht monomodal verteilt sind. Die Kurven des Standardpolymers und des BDDMA-Polymers LMP_066 zeigen einen vergleichbaren Verlauf, während die Kurve von Poly-GDMA einen völlig abweichenden Verlauf aufweist. Bereits ab einer Porengröße von etwa 1 nm entfernt sich die Kurve des hydrophilen Polymers von den anderen beiden Kurven, woran erkennbar ist, dass die Porengröße und -verteilung sich deutlich unterscheidet. Der deutliche Unterschied in der Porengröße wurde bereits in Tabelle 39 dargestellt. Tabelle 40 zeigt die Anteile der unterschiedlichen Porenklassen innerhalb der drei Polymerchargen.

Tabelle 40: Prozentuale Verteilung der drei Porenklassen innerhalb der Polymerpartikel.

Polymercharge	Mikroporen / %	Mesoporen / %	Makroporen / %
LMP_193 (Poly-GDMA)	14,0	37,7	48,3
LMP_006 (Poly-DVB-EVB)	35,5	56,5	8,0
LMP_066 (Poly-BDDMA)	43,7	42,0	14,3

Die qualitative Bewertung der Partikel des hydrophilen Poly-GDMA anhand von Mikroskopie ließ zunächst den Schluss zu, dass eine Porosität ähnlich der von Poly-DVB-EVB oder Poly-BDDMA gegeben ist. Anhand der iSEC-Daten lässt sich jedoch zeigen, dass das für die Synthese verwendete Reaktionssystem aus PS-Saatlatex und einem Linalool-Toluol-Gemisch als Porogen nicht hinreichend gut geeignet ist, um die gewünschte Porosität zu erzielen. Sowohl Porogen als auch Latex agieren als Nonsolvent, wodurch viele Makroporen entstehen.

Um die Porositätseigenschaften des GDMA-Polymers in Richtung der gewünschten Eigenschaften zu verschieben, werden Teile des Monomers im UGELSTAD-Prozess schrittweise durch BDDMA ersetzt, wodurch die Löslichkeit des wachsenden Polymers im Porgemisch verbessert werden soll. Zudem wird durch diesen Syntheseansatz die Generierung einer Polymerbibliothek angestrebt, die durch unterschiedliche Anteile des hydrophilen Monomers eine Art „hydrophile Reihe“ darstellt. Es werden acht Monomermischungen getestet, die in Tabelle 38 zu finden sind. Die Syntheserezeptur basiert immer auf dem Polymer LMP_193, bis auf die Monomermischung werden keine Parameter variiert.

Abbildung 68 zeigt die Polymere LMP_193 bis LMP_196, welche mit unterschiedlichen Anteilen an GDMA hergestellt wurden.

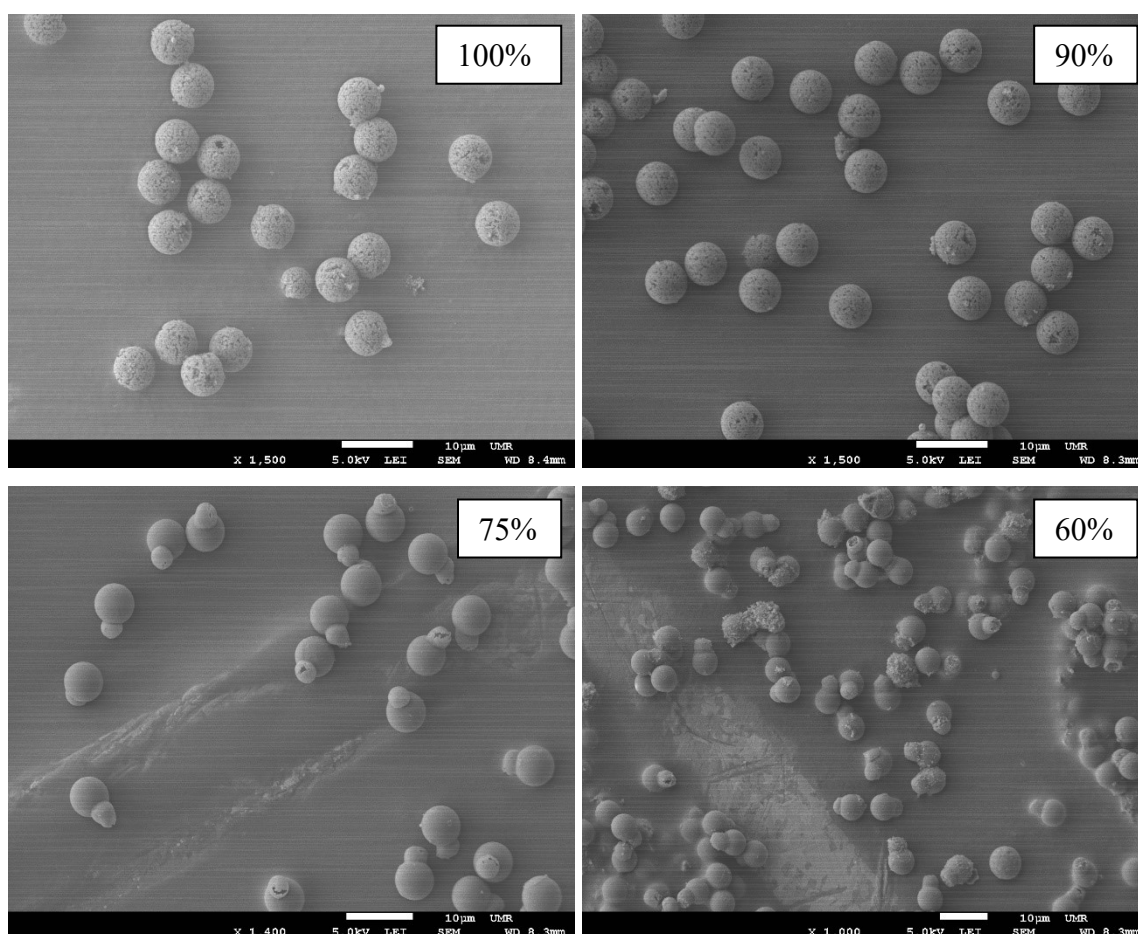


Abbildung 68: Polymere der hydrophilen Reihe. Oben links: LMP_193 – 100% GDMA, Oben rechts: LMP_194 – 90% GDMA, Unten links: LMP_195 – 75% GDMA, Unten rechts: LMP_196 – 60% GDMA.

Abbildung 69 zeigt mit den Chargen LMP_197 bis LMP_200 die weiteren Polymere, welche ebenfalls mit unterschiedlichen Anteilen an GDMA hergestellt wurden.

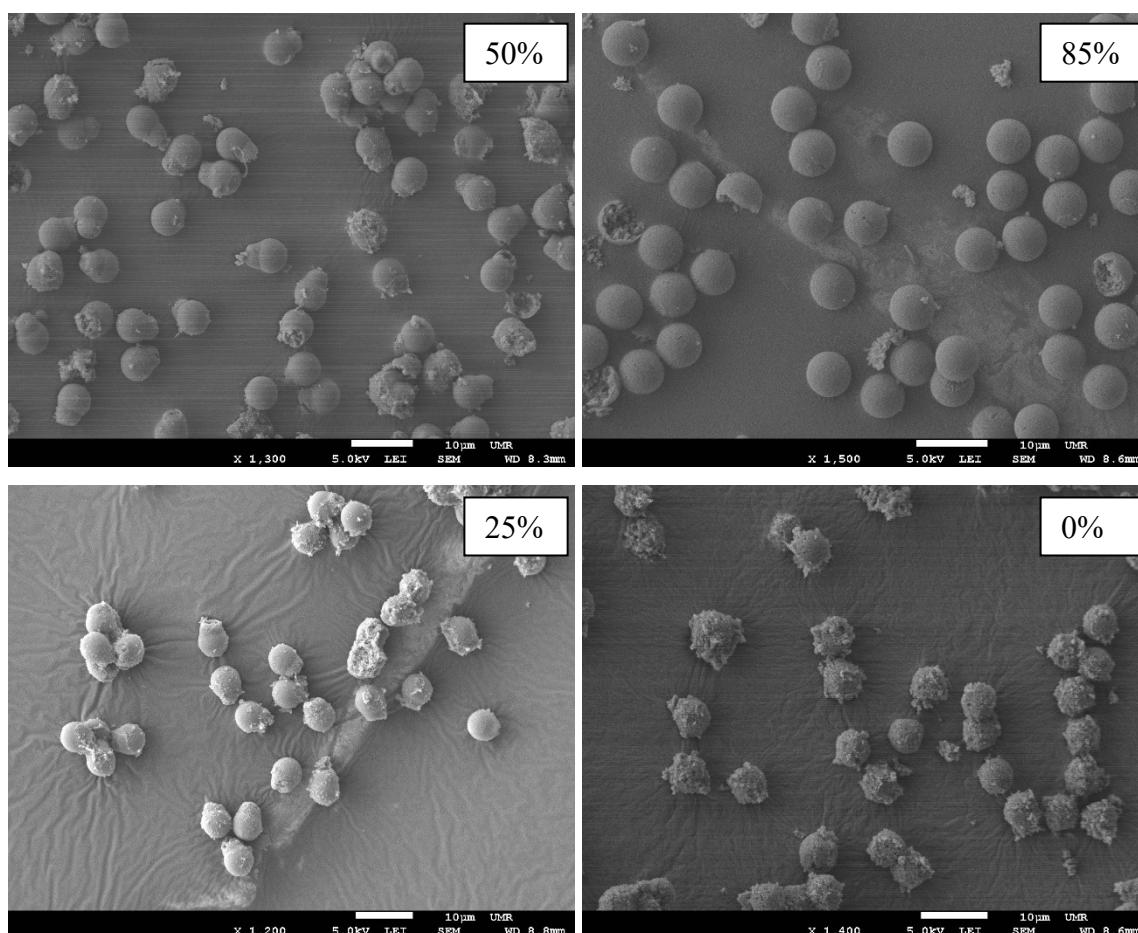


Abbildung 69: Polymere der hydrophilen Reihe. Oben links: LMP_197 – 50% GDMA, Oben rechts: LMP_198 – 85% GDMA, Unten links: LMP_199 – 25% GDMA, Unten rechts: LMP_200 – 0% GDMA.

Anhand der mikroskopischen Aufnahmen ist erkennbar, dass bereits ab einem Anteil von 25% BDDMA im Monomergemisch deutliche Abweichungen von der sphärischen Form auftreten. Die Ermittlung der Partikeldurchmesser und Polydispersitäten ist daher nur für die Chargen LMP_193, _194 sowie _198 sinnvoll (vergl. Tabelle 41).

Tabelle 41: Partikelgrößen und Polydispersitätsindices der hydrophilen GDMA-Polymere mit sphärischer Form.

Polymercharge	Anteil GDMA / %	Partikelgröße d_p / μm	PDI
LMP_193	100	6,31	1,004
LMP_194	90	6,13	1,001
LMP_198	85	6,40	1,001

Es werden im Vergleich zum Zielwert von $\sim 4 - 4,5 \mu\text{m}$ eher große Partikel mit sehr guten Polydispersitätsindices erhalten.

Obwohl der Großteil der Partikel eine sphärische Form aufweist, ist bereits in der Charge mit 15% BDDMA ein Qualitätsverlust zu beobachten. Es treten nun Bruchstücke auf, die auf eine Inkompatibilität im Reaktionssystem und eine mechanische Instabilität der Partikel hindeuten. Ab einem Anteil von 25% BDDMA entstehen Partikel mit einem Durchmesser von etwas unter $6 \mu\text{m}$, an denen ein zweiter, kleinerer Partikel mit einer Größe von etwa $3,5 \mu\text{m}$ haftet. Bei diesen sekundären Partikeln scheint es sich um Hohlkugeln zu handeln. Möglicherweise tritt während der Quellung und der Polymerisation eine Trennung von GDMA auf der einen Seite und BDDMA gemeinsam mit dem Saatlatex auf der anderen Seite auf, wodurch zwei Partikel entstehen. Dieser Effekt ist auch bei 40% und 50% BDDMA noch zu beobachten, nimmt jedoch ab. Mit geringer werdendem GDMA-Anteil liegen also immer weniger dieser „doppelten“ Partikel vor, allerdings nimmt gleichzeitig die Abweichung von der sphärischen Form zu. Die Chargen mit 75% und 100% BDDMA bestehen zum größten Teil aus irregulär geformten Teilchen mit kleinsten Anhaftungen an der Außenseite. Trotz dieser starken Abweichungen von der gewünschten Morphologie wird die iSEC-Charakterisierung aller Chargen angestrebt, um eine möglichst große Datenlage zu erzielen.

Tabelle 42: Porositätskennndaten der Polymere aus der hydrophilen Reihe.

Polymercharge	Anteil GDMA / %	A_s / m^2/g	$V_{P,S}$ / mL/g	ϕ_{50} / \AA	Mesoporen / %
LMP_193	100	113	1,36	479	37,7
LMP_194	90	112	1,61	275	35,7
LMP_195	75	1841	1,39	30	-
LMP_196	60	1140	1,46	51	62,8
LMP_197	50	1019	1,31	51	60,5
LMP_198	85	74	1,25	676	29,0
LMP_199	25	1075	1,32	49	58,6
LMP_200	0	885	1,33	60	47,8
LMP_006	0	1101	1,29	47	56,5
LMP_066	0	1022	0,90	36	42,1

Tabelle 42 gibt einen Überblick über die Porosität der acht Chargen. Für LMP_195 konnte die Berechnung der Porenklassen nicht durchgeführt werden.

Die drei Polymerchargen mit hohen Anteilen an GDMA, welche die gewünschte sphärische Form aufweisen (vergl. Tabelle 41), besitzen eine vergleichsweise geringe spezifische Oberfläche bei sehr großen mittleren Porendurchmessern. Der Anteil an Mesoporen ist im Vergleich zu Poly-DVB-EVB (~ 55%) eher niedrig. Diese Charakteristik wurde bereits für das Polymer LMP_193 anhand des Nonsolvent-Charakters des Porogens erklärt. Die Oberflächen der weiteren sieben Polymerchargen sind deutlich größer und liegen näher am Zielwert (Poly-DVB-EVB ~ 1200 m²/g). Ab einem GDMA-Anteil von 75%, bei dem mit ~ 1800 m²/g die größte Oberfläche vorliegt, sinken die Werte mit sinkendem GDMA-Anteil bis auf ~ 900 m²/g bei einem GDMA-Anteil von 0%. Eine abschließende Bewertung der vorliegenden Daten ist aufgrund der Abweichungen von der sphärischen Form nicht möglich. Vor allem bei den Chargen, in denen „doppelte“ Partikel vorliegen, ist dies unmöglich, da die Porosität der beiden Teilpartikel nicht isoliert voneinander betrachtet werden kann.

Die Anpassung der Porositätskennndaten an die Zielwerte und die Herstellung einer hydrophilen Reihe können aufgrund der mangelnden Qualität einiger Chargen nur als semi-erfolgreich bewertet werden. Die Polymere LMP_196 (60% GDMA), LMP_197 (50% GDMA) und LMP_199 (25% GDMA) ähneln in ihrer Porosität dem DVB-EVB-Polymer LMP_006 (vergl. Tabelle 42), allerdings weicht die Charge mit 60% GDMA sehr stark von der sphärischen Form ab (doppelte Partikel), während die beiden anderen Chargen besser für die Chromatographie geeignet sein zu scheinen. Auch die Charge mit 75% GDMA (LMP_195) besteht fast nur aus doppelten Partikeln und weist zudem eine Porosität auf, die nicht den Zielwerten entspricht. Als Polymere einer hydrophilen Reihe weisen die Chargen LMP_193, LMP_194, LMP_198, LMP_197, LMP_199 und LMP_200 zumindest ansatzweise eine ausreichend gute Qualität auf.

Um zu ermitteln, ob die beiden eingesetzten Monomere in den synthetisierten Polymeren zu den Anteilen vorhanden sind, in denen sie eingesetzt wurden, werden erneut die Daten der Elementaranalytik herangezogen. Auch hier kann die Problematik, dass die doppelten Partikel nicht isoliert betrachtet werden können, nicht gelöst werden. Die gemessenen Werte geben daher bei diesen Chargen nur an, ob die eingesetzten Monomere polymerisiert wurden, nicht aber, ob es sich – wie vermutet – um Homopolymere in zwei aneinander haftenden Partikeln oder doch um Copolymere handelt.

Tabelle 43 zeigt die berechnete Elementarzusammensetzung der Polymere im Vergleich zu den gemessenen Werten.

Tabelle 43: Vergleich der Elementzusammensetzung (berechnet und gemessen).

Polymer-charge	% GDMA	C / % (ber.)	H / % (ber.)	O / % (ber.)	C / % (gem.)	H / % (gem.)	O / % (gem.)
LMP_193	100	57,89	7,07	35,05	56,25	7,40	37,25
LMP_194	90	58,47	7,17	34,37	57,03	7,51	36,67
LMP_195	75	59,34	7,31	33,36	58,29	7,36	34,55
LMP_196	60	60,21	7,45	32,34	59,80	7,48	32,87
LMP_197	50	60,80	7,55	31,67	61,03	7,75	32,12
LMP_198	85	58,76	7,21	34,03	58,08	7,52	35,68
LMP_199	25	62,25	7,78	29,97	62,60	7,80	29,29
LMP_200	0	63,70	8,02	28,28	63,82	8,21	27,64

Aufgrund von Messunsicherheiten, die zum Teil dazu führen, dass die Summe der Elementanteile 100% übersteigt, ist eine exakte Bewertung der Daten nicht möglich. So liegt bei den Chargen LMP_193, _194, _197 sowie _198 die Summe der gemessenen Anteile jeweils bei rund 101%, sodass die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten größer sind, als erwartet. Allgemein betrachtet ist jedoch festzustellen, dass die Anteile an Kohlenstoff und Wasserstoff mit sinkendem GDMA-Anteil ansteigen, während der Sauerstoffgehalt sinkt. Dies entspricht der Erwartung, da das Monomer BDDMA einen höheren Kohlenstoff- sowie Wasserstoffanteil aufweist als das Monomer GDMA. Für die Chargen LMP_195, _196, _199 und _200 entsprechen die gemessenen Werte den berechneten Werten. Anhand der Elementaranalytik zeigt sich somit, dass in allen Chargen die eingesetzten Monomere polymerisiert werden konnten, wenn auch teilweise nicht klar ist, ob eine Homo- oder Copolymerisation stattgefunden hat (LMP_195, _196, _197).

3.2.8.1 Einfluss des hydrophilen Quervernetzers auf die Trenneigenschaften

Trotz der Unklarheiten bezüglich der Element- bzw. Monomerzusammensetzung der Partikel, der zum Teil deutlich von den Zielwerten abweichenden Porositätsdaten und der schlechten Qualität einiger Chargen wird für alle Polymere sowohl eine HPLC- als auch eine IC-Charakterisierung zur Bewertung der Hydrophilie angestrebt. Die Funktionalisierung der

Polymere erfolgt dafür mittels der radikalischen Pffropfpolymerisation. Abweichend zur in Abschnitt 5.4.1 beschriebenen Rezeptur werden 500% des Monomers VB-DEMA und als Radikalstarter KPS anstelle von BPO eingesetzt. Der Austausch des Initiators erfolgt, da es sich um hydrophile Polymere handelt und mit dem hydrophilen KPS sichergestellt werden soll, dass eine Diffusion der Radikale an die hydrophile Polymeroberfläche erfolgen kann. Anstelle des in Abschnitt 5.5.5 genannten Eluenten (pH-Wert 10,15) wird aufgrund von Kapazitätsverlusten ein Eluent mit einem niedrigeren pH-Wert von 9,45 (15 mmol NaHCO₃) verwendet. Da auch das zusätzliche Spülen mit großen Mengen an Wasser den Kapazitätsverlust nicht gänzlich verhindert, werden zur Ermittlung der Selektivitätsfaktoren zwei direkt aufeinander folgende Messungen genutzt, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Abbildung 70 zeigt die Chromatogramme der hydrophilen Polymethacrylate. Aufgrund zu großer Retentionszeiten bedingt durch den eher schwachen Eluenten sind die Chromatogramme der Chargen LMP_196, _197, _199 und _200 nicht vollständig dargestellt.

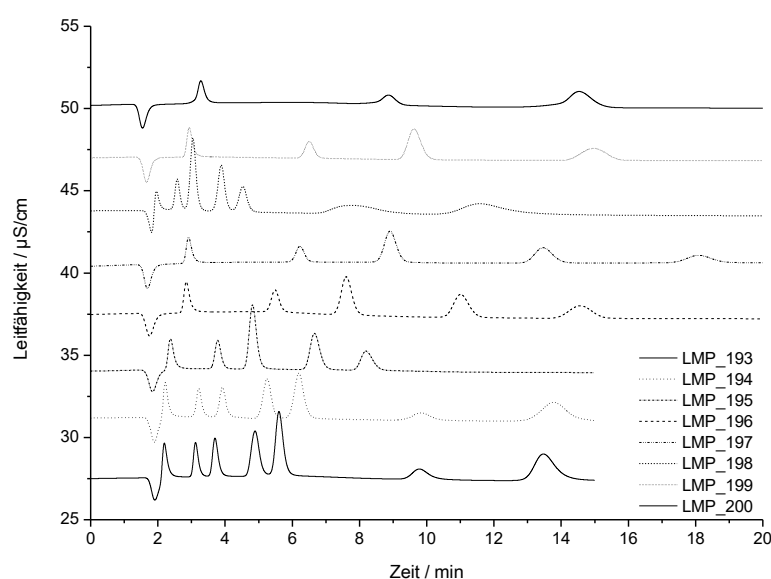


Abbildung 70: Chromatogramme der nach KALTZ funktionalisierten hydrophilen Polymethacrylate;
Eluent: 15 mM NaHCO₃; Säule: 100 x 4 mm; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min.

Es wird ersichtlich, dass alle Chargen nicht zu einer Auftrennung der sieben Standardanionen führen und dass die Peakbreiten und -formen nicht den Anforderungen an leistungsfähige Anionenaustauschersäulen entsprechen.

Tabelle 44 zeigt die aus den IC-Messungen ermittelten Selektivitätskoeffizienten. Zum Vergleich sind die Werte eines unfunktionalisierten Standardpolymers (LMP_044), eines pffropfpolymerisierten Anionenaustauschers auf Basis von DVB-EVB (AK-P-113), zweier

BDDMA-Polymere (LMP_021 und _066) und eines kommerziell erhältlichen Anionenaustauschers angegeben.

Tabelle 44: Selektivitätskoeffizienten aus IC und HPLC (hydrophiler Quervernetzer).

Charge	GDMA / %	O / %	As/ m ² /g	α (Bromat/Chlorid)	α (Toluol/Acetophenon)
LMP_193	100	37,25	113	0,97	1,71
LMP_194	90	36,67	112	0,94	1,74
LMP_195	75	34,55	1841	1,04	1,81
LMP_196	60	32,87	1140	1,03	1,84
LMP_197	50	32,12	1019	0,99	1,88
LMP_198	85	35,68	74	0,87	1,75
LMP_199	25	29,29	1075	0,98	-
LMP_200	0	27,64	885	1,26	-
AK-P-113	-			1,49	-
LMP_044	-			-	2,60
LMP_066	-			1,06	2,13
LMP_021	-			1,14	2,09
ASupp 5	-			0,85	-

Alle Polymere, welche mit dem hydrophilen Monomer GDMA hergestellt wurden, sind selektiver für Acetophenon als die am Ende der Tabelle dargestellten Vergleichschargen. Die Selektivität für Bromat ähnelt den beiden zuvor hergestellten BDDMA-Polymeren und tendiert teilweise sogar bis zur Selektivität des kommerziell erhältlichen Austauschers ASupp 5, sodass Bromat vor Chlorid eluiert. Da alle funktionalisierten GDMA-Polymere jedoch auch nach Spülvorgängen mit bis zu 2 L Reinstwasser während der IC-Messungen weiterhin an Kapazität verlieren, ist eine exakte Bewertung der Selektivität und Trennleistung nicht möglich, die Daten sind daher nur als richtungsweisend zu werten. Im Allgemeinen lässt sich jedoch – analog zu den zuvor hergestellten Polymeren – wieder der Schluss ziehen, dass die Methacrylat-Säulen hydrophiler als Poly-DVB-EVB sind.

Abbildung 71 zeigt die Auftragung der Selektivitätskoeffizienten gegen die Sauerstoffgehalte der Polymerchargen.

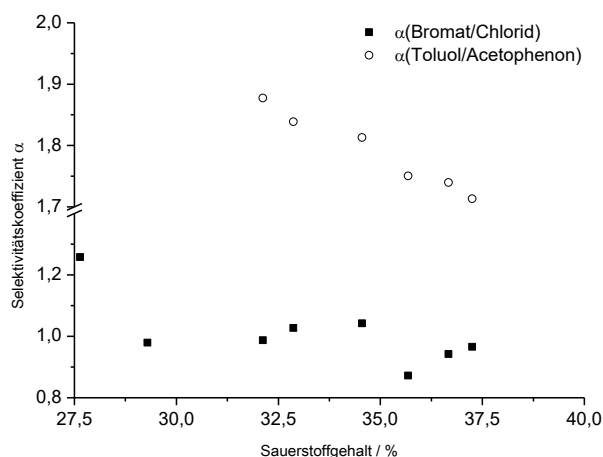


Abbildung 71: Auftragung der Selektivitätskoeffizienten gegen den Sauerstoffgehalt (hydrophiler Quervernetzer).

Analog zu den Polymergruppen aus der Variation des Quervernetzeranteils und der Variation des Quervernetzertyps zeigt sich, dass der Selektivitätsfaktor von Toluol in Bezug auf Acetophenon mit steigendem Sauerstoffgehalt sinkt. Auch hier wird also die Annahme bestätigt, dass Polymere mit höherem Sauerstoffanteil hydrophiler sind und dadurch die Selektivität für das hydrophile Molekül Acetophenon steigt. Für die Selektivität in der IC ist dagegen kein Trend zu beobachten. Da es sich hier um Chargen mit einer Vielzahl irregulärer Partikel und sehr unterschiedlichen Oberflächen handelt, sind weitere Auswertungen nötig.

Die deutlichen Oberflächenunterschiede führen dazu, dass die Funktionalisierung mit der Pffropfpolymerisation unterschiedlich effektiv abläuft. Anhand der Daten der Elementaranalytik zeigt sich, dass die Stickstoffgehalte der Austauschersäulen trotz gleicher Menge an eingesetztem Monomer deutlich variieren (0,18% bis 0,42%). Unterschiedliche Anzahlen an zugänglichen Vinylgruppen als Angriffsstellen für das funktionelle Monomer VB-DEMA und die möglicherweise vorliegenden Homopolymere innerhalb der Chargen mit doppelten Partikeln, welche sich wahrscheinlich auch unterschiedlich gut funktionalisieren lassen, verhindern eine exakte Vergleichbarkeit der funktionalisierten GDMA-Polymere. Werden die Chargen mit starken Abweichungen von der sphärischen Form daher außer Acht gelassen, bleiben die Polymere mit 100%, 90% und 85% GDMA übrig. Diese drei Polymere weisen nicht nur morphologisch gute Partikel auf, sondern auch sehr ähnliche spezifische Oberflächen, sodass eine bessere Vergleichbarkeit gegeben ist, als bei der gemeinsamen Betrachtung aller Chargen.

Abbildung 72 zeigt die Auftragung der Selektivitätskoeffizienten gegen den Sauerstoffgehalt dieser drei Chargen.

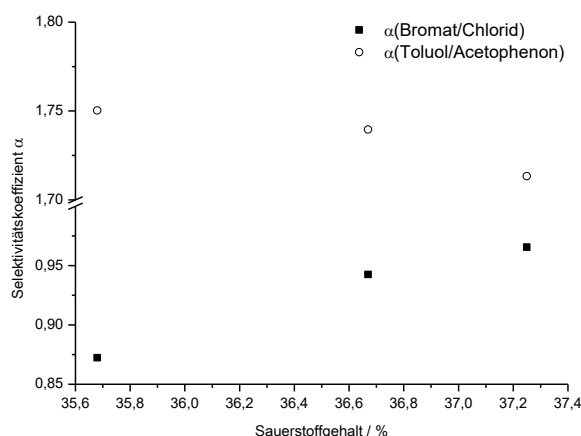


Abbildung 72: Auftragung der Selektivitätskoeffizienten gegen den Sauerstoffgehalt der Chargen mit sphärisch geformten Partikeln (hydrophiler Quervernetzer).

Die Selektivität für das hydrophile Molekül Acetophenon steigt mit steigendem Sauerstoffgehalt an, während die Selektivität für Bromat sinkt. Bei der isolierten Betrachtung der Chargen mit regulär geformten Partikeln zeigt sich also, im Gegensatz zur Betrachtung aller Chargen, eine Korrelation zwischen Sauerstoffgehalt und Selektivität. Die Beobachtung in der IC widerspricht jedoch erneut der zuvor getroffenen Annahme, dass Polymere mit höherem Sauerstoffgehalt generell hydrophiler sind und damit eine Verschiebung des Bromatsignals in Richtung des Chloridsignals einhergeht. Auch im Falle der Verwendung des hydrophilen Quervernetzers ist die Selektivität somit nicht allein durch den Sauerstoffgehalt erklärbar.

Abbildung 73 zeigt die Selektivitätskoeffizienten in HPLC und IC in Abhängigkeit von den spezifischen Oberflächen der Polymere.

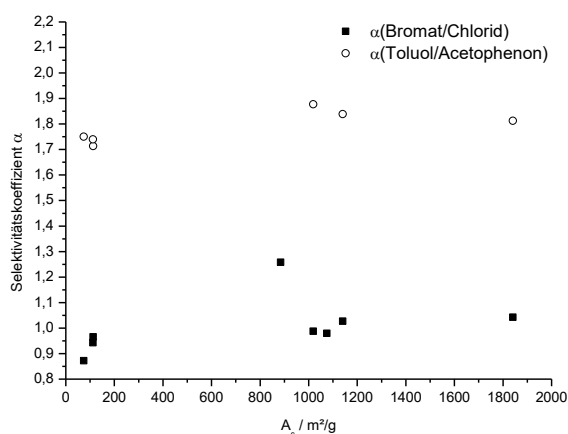


Abbildung 73: Auftragung der Selektivitätskoeffizienten gegen die spezifische Oberfläche.

Für die Selektivität in der HPLC kann keine eindeutige Abhängigkeit von der Oberfläche abgeleitet werden. Die Selektivität für den unpolaren Analyten Toluol variiert über den ge-

samten Bereich. Ebenso ist in der IC keine Korrelation zwischen Retentionseigenschaften und Oberfläche erkennbar. Da eine Vielzahl der eingesetzten Partikel deutlich von der sphärischen Form abweicht, ist davon auszugehen, dass aufgrund von ineffizienten Säulenpackungen die Diffusion der Analytmoleküle zwischen den Partikeln (*Eddy*-Diffusion) einen größeren Einfluss hat als im Idealfall. Anhand der vorhandenen Datenlage kann der Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die Trenneigenschaften in beiden Chromatographietypen daher nicht bewertet werden. In der IC ist, wie bereits beschrieben, die Retention nicht hauptsächlich von Wechselwirkungen mit der Polymeroberfläche abhängig, sondern von Wechselwirkungen mit den Austauscherguppen. Die Unterschiede in der Selektivität der einzelnen Polymere kann somit durch unterschiedlich effektive Einführung der funktionellen Gruppen hervorgerufen werden. Eine isolierte Betrachtung der Polymere mit guter Morphologie erscheint in diesem Fall nicht sinnvoll, da die Unterschiede in den Oberflächen zu gering sind (LMP_193: 113 m²/g, LMP_194: 112 m²/g und LMP_198: 74 m²/g).

Zwischenfazit

Folgende Punkte sind als Ergebnisse des Einsatzes eines hydrophilen Quervernetzers festzuhalten:

- Synthese einer hydrophilen Polymerbibliothek mit Einschränkungen erfolgreich
- Drei Polymerchargen mit guter Morphologie und ähnlicher Porosität
- Veränderung des Monomergemischs führt zur Inkompatibilität des Reaktionssystems → Entstehung irregulärer Partikel (chromatographische Experimente trotzdem möglich)
- Porositätseigenschaften durch den Einsatz des hydrophoben Monomers in Richtung Poly-DVB-EVB verschiebbar, allerdings auf Kosten der Morphologie
- Kapazitätsverluste bei allen pfropfpolymerisierten Austauschern auch nach Spülzeit → Retentionseigenschaften daher nur als richtungsweisend zu werten
- Methacrylate sind hydrophiler/polarer als Poly-DVB-EVB (erhöhte Selektivität für Acetophenon) und pfropfpolymerisierte Anionenaustauscher auf Basis von DVB-EVB (Verschiebung von Bromat in Richtung Chlorid)
- Verschiebung des Bromatsignals vor das Chloridsignal mit den Chargen möglich, die einen hohen Anteil des hydrophilen Monomers GMDA enthalten
- Selektivität in der HPLC zeigt eine Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt, in der IC ist kein Trend zu beobachten (bei Betrachtung aller acht Chargen)

- Bei isolierter Betrachtung der Chargen mit regulärer Partikelform zeigt die Selektivität sowohl in der HPLC als auch in der IC eine Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt → Selektivität für Acetophenon steigt mit steigendem Sauerstoffgehalt, Selektivität für Bromat sinkt
- Allein anhand des Sauerstoffgehaltes ist keine Vorhersage über die Hydrophilie, bzw. die Polarität von Säulenmaterialien möglich
- Keine Abhängigkeit der Selektivität in der HPLC und der IC von der Porosität der Partikel erkennbar (Bewertung aufgrund irregulär geformter Partikel problematisch)

Auch die im Rahmen der Verwendung des hydrophilen Quervernetzers erzielten Ergebnisse verdeutlichen, wie bereits die Daten der Variationen von Quervernetzeranteil und -typ, dass der Sauerstoffgehalt und die Porositätskennndaten allein ungeeignet sind, um Unterschiede im Retentionsverhalten unterschiedlich hydrophiler Säulen zu erklären. Aus diesem Grund werden ausgewählte Polymere zu einem späteren Zeitpunkt vertiefend untersucht (Abschnitt 0).

3.2.9 Einführung sekundärer und tertiärer ATRP-Initiatorstellen

Die bisher synthetisierten Polymethacrylate sind entweder nicht in der Lage, das Bromat-signal in der IC-Anwendung vor das Chloridsignal zu verschieben oder verlieren im Laufe einer Sequenz trotz langer Spülzeit so deutlich an Kapazität, dass ein Einsatz in der Routine-analytik nicht möglich wäre. Aus diesen Gründen soll zusätzlich zur bisher eingesetzten Pfropfpolymerisation mit der ATRP eine weitere Methode zur Funktionalisierung der Polymere getestet werden.

Die Funktionalisierung von partikulären Polymeren zum Einsatz in der Chromatographie mittels der ATRP ist literaturbekannt. WEI et al. beschrieben im Jahr 2011 eine Methode zur Herstellung von Partikeln für die Kationenaustauschchromatographie und die HILIC. Lineares Poly-GMA wurde zu diesem Zweck mit EGDMA quervernetzt und im Anschluss an die Polymerisation hydrolysiert. Zur Erzeugung von Initiatorstellen auf der Polymeroberfläche erfolgte die Umsetzung der monodispersen Partikel mit 2-Bromisobutyrylbromid. An den auf diese Weise eingeführten endständigen Halogenen wurde eine ATRP mit 5-Vinyl-tetrazol durchgeführt.^[141] Eine weitere Arbeit zur Herstellung von ATRP-funktionalisierten Polymerpartikeln für den Einsatz in der HILIC wurde 2014 von TUNCEL et al. veröffentlicht. Hierfür wurden auf der Oberfläche von Poly-GDGDMA-co-GDMA-Partikeln primäre Amino-funktionalitäten erzeugt, welche im Anschluss mit 2-Bromisobutyrylbromid umgesetzt wurden. Die so erzeugten Initiatorstellen wurden einer ATRP mit [2-(Methacryloyl-

oxy)ethyl]dimethyl-(3-sulfopropyl)ammoniumhydroxid als Monomer unterzogen.^[143] SHI et al. stellten im Jahr 2015 eine Forschungsarbeit zur Herstellung von Ionenaustauscherpartikeln für die Proteinaufreinigung vor. Im Anschluss an eine Dispersionspolymerisation zur Synthese von Copolymeren aus EGDMA und GMA wurden die erhaltenen Partikel zur Generierung von Hydroxygruppen einer Hydrolyse unterzogen. Zur Erzeugung von Initiatorstellen auf der Polymeroberfläche erfolgte auch in dieser Arbeit die Umsetzung mit 2-Bromisobutyrylbromid. Die oberflächeninitiierte ATRP mit Methacryloxyethyltrimethylammoniumchlorid (DMC) als Monomer lieferte im finalen Syntheseschritt hochkapazitive Ionenaustauscher.^[105] In den drei beschriebenen Forschungsarbeiten wurden mit Hilfe von 2-Bromisobutyrylbromid tertiäre Initiatorstellen auf den Polymeroberflächen erzeugt. Eine Nutzung sekundärer Initiatorstellen ist in Anlehnung an die Arbeit von PATTON et al. denkbar.^[243]

Um die Initiatorstellen, die für eine Funktionalisierung mit der ATRP-Technik benötigt werden, in das Polymer einzuführen, kommen drei verschiedene Syntheserouten in Frage:

- (Co-)Polymerisation eines Monomers mit Initiatorstelle
- Modifikation eines hydroxygruppenhaltigen Polymers
- Generierung von Hydroxygruppen durch Hydrolyse, dann Modifikation analog b)

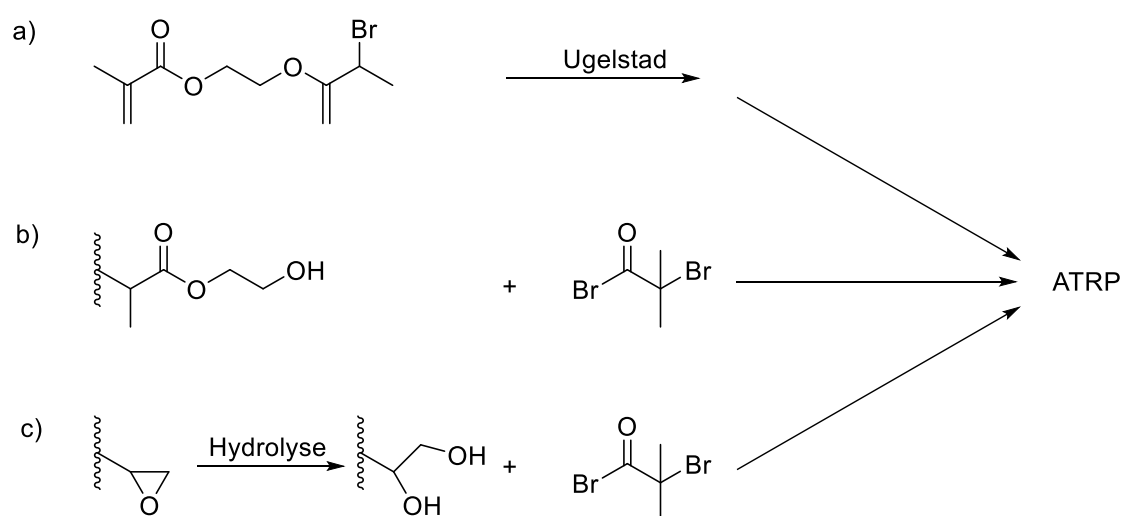


Abbildung 74: Mögliche Syntheserouten zur Einführung von ATRP-Initiatorstellen in das Polymer.

Abbildung 74 zeigt schematisch die drei oben genannten Syntheserouten, die alle zu einem Polymer führen sollten, welches an seiner Oberfläche ATRP-Initiatorstellen besitzt. Ansatz c) kann an einem Polymer durchgeführt werden, welches beispielsweise Epoxygruppen enthält. Alternativ kann ein quervernetztes Polymethacrylat ohne funktionelle Gruppen einer

Hydrolyse unter milden Bedingungen unterzogen werden, bei der die quervernetzenden Esterbindungen zu einem geringen Anteil aufgespalten werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Rezeptur des BDDMA-Polymers LMP_066, welches in Abschnitt 3.2.6 vorgestellt wurde, als Ausgangspunkt für die ATRP-Funktionalisierung gewählt, da dieses im Vergleich aller Polymethacrylate die höchste Qualität aufweist. Zusätzlich wurde zu einem späteren Zeitpunkt die Rezeptur des hydrophilen GDMA-Polymers LMP_174 ausgewählt, um hydrophobe und hydrophile Polymere vergleichen zu können.

In den zuvor beschriebenen literaturbekannten Arbeiten erfolgte die Einführung des Halogensubstituenten jeweils im Anschluss an die Synthese des Polymers durch Modifikationsreaktionen an den Partikeln. Hierfür ist eine partielle Hydrolyse des Polymers analog Route c) nötig. Dabei werden die hydrolyseempfindlichen Esterbindungen der Polymethacrylate womöglich zu stark angegriffen, wodurch die mechanische Stabilität des Polymers leiden kann. Deshalb wird dieser Ansatz verworfen. Da zunächst kein hydroxygruppenhaltiges Polymethacrylat zur Verfügung stand, wird Ansatz a) zur Einführung der Initiatorstellen ausgewählt.

Für die Copolymerisation quervernetzender Monomere wie BDDMA mit halogenhaltigen Methacrylaten ist zunächst die Herstellung solcher Verbindungen notwendig. Basierend auf den Vorschriften von PATTON et al. aus dem Jahr 2012^[243] und von KLUMPERMAN et al. aus dem Jahr 2011^[244] wird die Synthese der in Abbildung 75 dargestellten Monomere angestrebt.

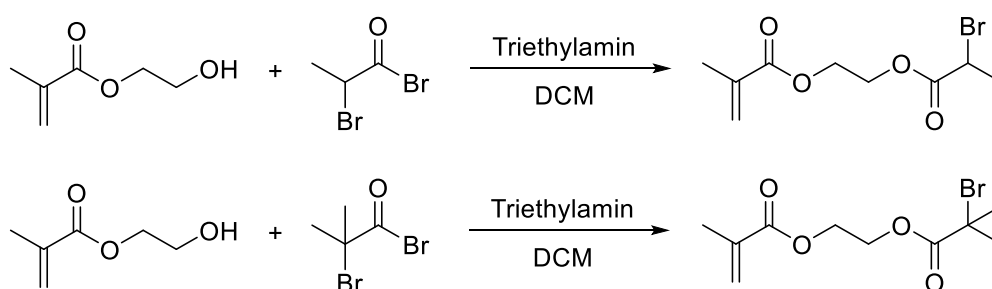


Abbildung 75: Darstellung von Monomeren mit sekundärer (oben) und tertiärer (unten) ATRP-Initiatorstelle.

Anhand von NMR-Spektren kann die erfolgreiche Synthese der beiden Monomere bestätigt werden (vergl. Abschnitt 5.2). Beide Verbindungen (sekundäre Initiatorstelle: 2-(2-Bromopropanoyloxy)-ethylmethacrylat [BrMA]; tertiäre Initiatorstelle: 2-(2-Bromopropoxyloxy)-ethylmethacrylat [BIEM]) liegen im Maßstab von mehreren Gramm vor.

Tabelle 45 gibt einen Überblick über die Polymerchargen mit ATRP-Initiatorstellen.

Tabelle 45: Im Rahmen der Einführung von ATRP-Initiatorstellen hergestellte Polymere.

Polymercharge	Monomer 1	Monomer 2	Anpassung Syntheseparameter
LMP_074	BDDMA	BrMA	Analog zu Poly-BDDMA LMP_066, 1% BrMA bezogen auf Gesamtvolumen der org. Phase
LMP_145	BDDMA	BIEM	Analog zu LMP_066, 1% BIEM bezogen auf Gesamtvolumen der org. Phase
LMP_146	BDDMA	BIEM	Analog zu LMP_066, 5% BIEM bezogen auf Gesamtvolumen der org. Phase
LMP_190	GDMA	BIEM	Analog zu Poly-GDMA LMP_174, 5% BIEM bezogen auf Gesamtvolumen der org. Phase

Abbildung 76 zeigt die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der vier synthetisierten Polymethacrylat-Chargen mit ATRP-Initiatorstellen.

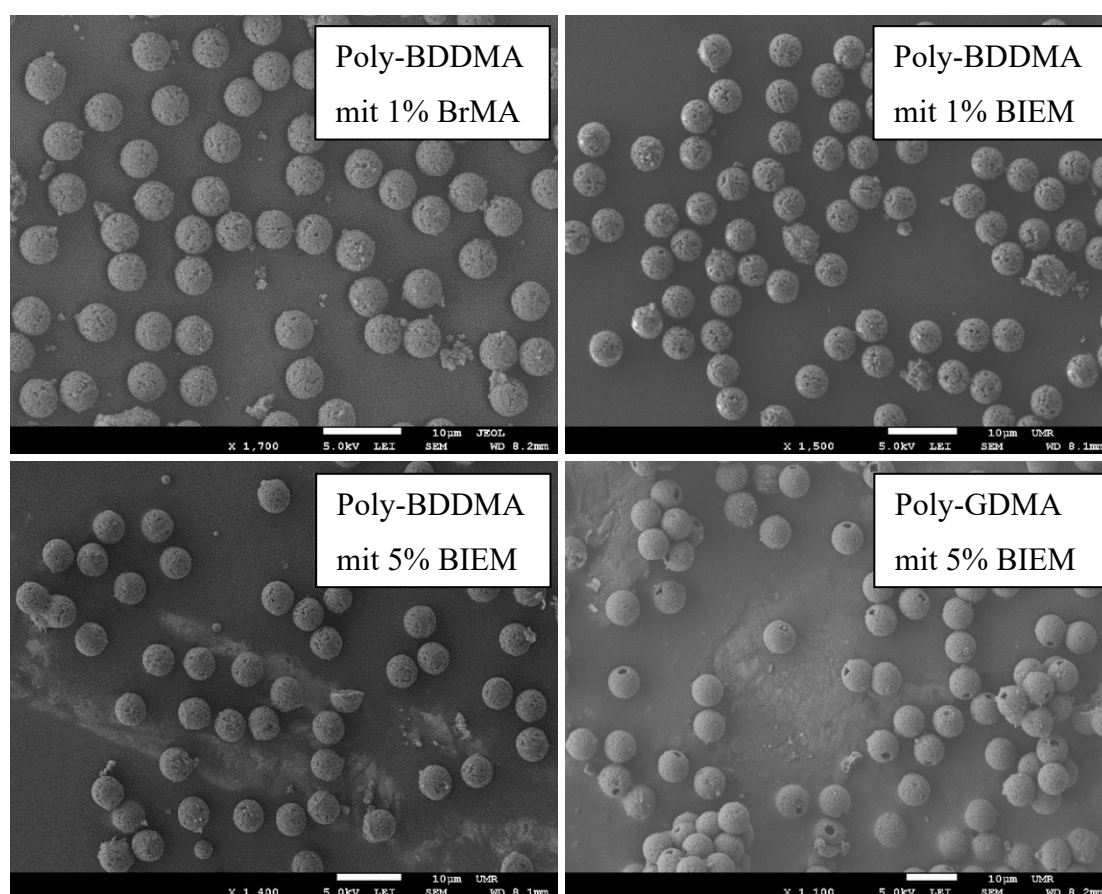


Abbildung 76: MA mit ATRP-Initiator. Oben links: LMP_074-1% BrMA; Oben rechts: LMP_145-1% BIEM; Unten links: LMP_146-5% BIEM; Unten rechts: LMP_190-5% BIEM.

Es werden vier Polymerchargen mit sphärischen Partikeln und guten Polydispersitätswerten erhalten (vergl. Tabelle 46). Die Partikelgröße liegt bei allen Polymeren über der angestrebten von $\sim 4,5 \mu\text{m}$, befindet sich aber dennoch im Bereich der Zielgröße. Eine qualitative Betrachtung der REM-Aufnahmen zeigt, dass einige Sekundärpartikel und Bruchstücke vorhanden sind, die Anzahl erscheint jedoch gering genug für einen chromatographischen Einsatz. Die Charge LMP_190 mit dem hydrophilen Monomer GDMA weist analog zu den im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Polymere die große, lochartige Fehlstelle auf, die auf einen Ausschluss des Saatlatex hindeutet.

Alle vier Polymere konnten einer Charakterisierung mittels iSEC unterzogen werden, um die Porositätseigenschaften zu ermitteln. Die Kenndaten finden sich in Tabelle 46. Zum Vergleich sind ein DVB-EVB-Polymer (LMP_006) sowie die beiden Polymethacrylate, auf denen die Polymere mit ATRP-Initiatorstelle basieren (LMP_066 und LMP_174) mit aufgeführt.

Tabelle 46: Eigenschaften der Polymere mit ATRP-Initiatorstelle.

Polymer-charge	Partikelgröße d_P / μm	PDI	A_S / m^2/g	$V_{P,S}$ / mL/g	ϕ_{50} / \AA	Mesoporen / %
LMP_074	5,03	1,001	1074	0,93	35	43,4
LMP_145	4,93	1,004	1034	0,94	36	43,7
LMP_146	5,17	1,012	972	0,95	39	46,1
LMP_190	6,51	1,002	123	0,91	295	44,1
LMP_006	4,33	1,008	1101	1,29	47	56,5
LMP_066	5,36	1,003	1022	0,90	36	42,1
LMP_174	6,39	1,001	126	1,02	324	47,8

Da für alle Chargen jeweils nur geringe Anteile der organischen Phase durch die Monomere BrMA oder BIEM ersetzt wurden, ist keine starke Veränderung der porösen Eigenschaften im Vergleich zu den Polymeren der Basisrezepturen zu erwarten. Die Daten in Tabelle 46 zeigen, dass die Porositätseigenschaften der drei Chargen, die auf der Rezeptur von LMP_066 basieren, den Daten dieses Polymers gleichen, während die Charge LMP_190 ihrer Basis-Charge LMP_174 gleicht. Die drei Chargen mit BDDMA und BrMA, bzw. BIEM als Monomer besitzen Eigenschaften, welche den Zielwerten des Standardpolymers nahekommen,

während das hydrophile Polymer LMP_190 eine sehr geringe spezifische Oberfläche bei großen mittleren Porendurchmessern aufweist.

Die Kontrolle, ob der Einbau des halogenhaltigen Monomers erfolgreich war, oder ob lediglich eine Homopolymerisation der Quervernetzer stattgefunden hat, wurde mittels ICP-MS-Analytik durchgeführt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 47 zu finden.

Tabelle 47: Bestimmung des Bromgehaltes durch SCHÖNIGER-Auflschluss und ICP-MS-Analytik.

Polymercharge	Monomer 1	Monomer 2	Br / % (ber.)	Br / % (gem.)
LMP_074	BDDMA	BrMA	0,87	0,79
LMP_145	BDDMA	BIEM	0,77	0,70
LMP_146	BDDMA	BIEM	3,42	2,96
LMP_190	GDMA	BIEM	3,18	2,98

Die in der Tabelle aufgeführten Sollwerte des Bromgehaltes beziehen sich auf die Masse der Bromatome im Copolymer. Anhand der gemessenen Werte wird ersichtlich, dass alle vier Polymere wie erwartet Brom enthalten und der Einbau der bromhaltigen Monomere in die Copolymere auch in der Größenordnung stattgefunden hat, wie diese eingesetzt wurden.

Die REM-Aufnahmen, iSEC-Daten und ICP-MS-Daten machen deutlich, dass die Darstellung von Polymethacrylaten mit sekundären und tertiären ATRP-Initiatorstellen auf der Oberfläche nach Syntheseroute a) erfolgreich durchgeführt werden konnte. Alle vier Chargen können daher einer Funktionalisierung mit der oberflächeninitiierten ATRP unterzogen werden. Es wurden zwei unterschiedliche ATRP-Methoden angewendet. Im ersten Fall erfolgte der Einsatz des Monomers VB-DEMA*BF₄ nach der in Abschnitt 5.4.3 beschriebenen Vorschrift von TRIPP, im anderen Fall wurde die Funktionalisierung von NEHLES selbst mit einem Sulfobetain als Monomer durchgeführt (vergl. Abbildung 77). Bei der Verwendung von VB-DEMA als Monomer werden Anionenaustauscher analog zur Pfropfpolymerisation nach KALTZ erhalten. Die Verwendung eines Sulfobetains führt zu Polymerpartikeln für den Einsatz in der ZIC (*zwitterionic chromatography*) oder der HILIC. Als Liganden werden *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) oder Tris(2-pyridylmethyl)amin (TPMA) eingesetzt. Laut NEHLES ist die Verwendung von PMDETA als Ligand je nach Art der Initiatorstelle auf dem Polymer problematisch, da es zu einer nucleophilen Substitution zwischen dem Amin und bspw. einer sekundären Initiatorstelle kommen und dadurch eine

unerwünschte Ionenaustauschaktivität entstehen kann. Durch den Austausch von PMDETA gegen TPMA wird dieses Problem umgangen. Eine weitere Möglichkeit die Substitutionsreaktion zu unterbinden ist der Wechsel von einer sekundären auf eine tertiäre Initiatorstelle.^[245]

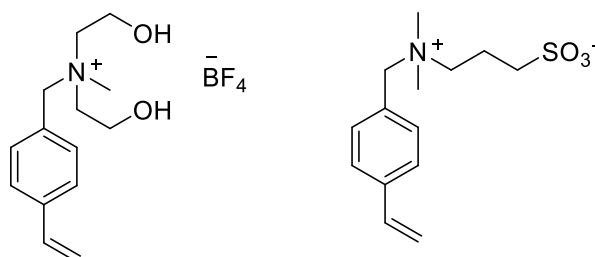


Abbildung 77: Monomere für die Funktionalisierung mittels ATRP. Links: VB-DEMA*BF₄;
Rechts: Sulfobetain 4-Vinylbenzyltrimethylammoniumpropane sulfonat (SB3).

In Tabelle 48 sind die mittels ATRP hergestellten Austauscherchargen aufgeführt. Die Methode nach TRIPP wurde von der Autorin selbst angewandt, alle anderen Funktionalisierungen wurden von NEHLES nach der von ihr entwickelten Methode durchgeführt.

Tabelle 48: Durchgeführte Funktionalisierungsreaktionen an Polymeren mit ATRP-Initiatorstelle.

Austauscher	Polymer	Initiatorstelle	ATRP-Methode	Monomer	Syntheseparameter
LMF_001	LMP_074	sekundär	TRIPP	VB-DEMA	PMDETA als Ligand
DN091	LMP_074	sekundär	NEHLES	SB3	PMDETA als Ligand
DN145	LMP_145	tertiär	NEHLES	SB3	TPMA als Ligand
DN143	LMP_146	tertiär	NEHLES	SB3	TPMA als Ligand
DN138	LMP_190	tertiär	NEHLES	VB-DEMA	TPMA als Ligand
DN141	LMP_190	tertiär	NEHLES	SB3	TPMA als Ligand

Um zu prüfen, ob bei der Verwendung von PMDETA zur Funktionalisierung des Polymers LMP_074 (sekundäre Initiatorstelle) die nicht erwünschte nucleophile Substitution stattfindet, wurde zusätzlich zu den aufgeführten Reaktionen eine Funktionalisierung unter ATRP-Bedingungen ohne den Einsatz eines Monomers durchgeführt. Anhand elementaranalytischer Daten konnte nachgewiesen werden, dass keine Substitutionsreaktion abläuft, da im Polymer kein Stickstoff gefunden wurde.

Die sechs funktionalisierten Polymethacrylate weisen in ihrem jeweiligen chromatographischen Einsatzgebiet sowie anhand von CHN-Daten Kapazität auf. Die beiden mit VB-DEMA umgesetzten Polymere sind somit als Anionenaustauscher nutzbar, während die vier Sulfobetain-Chargen unter Verwendung eines 15 mmol NaHCO_3 -Eluenten eingeschränkt als Säulen im ZIC-Modus einsetzbar sind. Die Sulfobetain-Funktionalisierung führt nicht zu einer Auftrennung der sieben Standardanionen, sondern in allen vier Fällen lediglich zu einer Auftrennung der Analyten in drei Gruppen. Weiterhin ist die Kapazität bei allen vier Chargen so gering, dass ein Einsatz in der IC nicht sinnvoll erscheint. Da zudem bei den Chargen DN091 sowie DN145 aufgrund extrem geringer Kapazität das Signal des Totvolumens vom Chloridpeak überlagert wird, wird hier auf eine Auswertung verzichtet. Die minimale Kapazität ist bei diesen beiden Chargen dadurch erklärbar, dass die eingesetzten Polymere LMP_074 und LMP_145 mit 0,79% und 0,70% sehr wenig Bromid und damit eine sehr geringe Anzahl an Initiatorstellen für die Funktionalisierung enthalten. Die Sulfobetain-Chargen DN141 und DN143 weisen eine etwas höhere Kapazität auf, was durch den höheren Bromidgehalt der Polymere LMP_190 (2,98%) und LMP_146 (2,96%) erklärbar ist. Hier ist jeweils das Chlorid-Signal vom Totvolumen getrennt, sodass eine Auswertung erfolgen kann. Die beiden mit VB-DEMA funktionalisierten Polymere weisen eine deutlich höhere Kapazität als die SB3-Polymere auf, verlieren jedoch analog zu den Polymeren aus Abschnitt 3.2.8.1 auch nach längerer Spülzeit unabhängig vom pH-Wert des eingesetzten Eluenten an Kapazität.

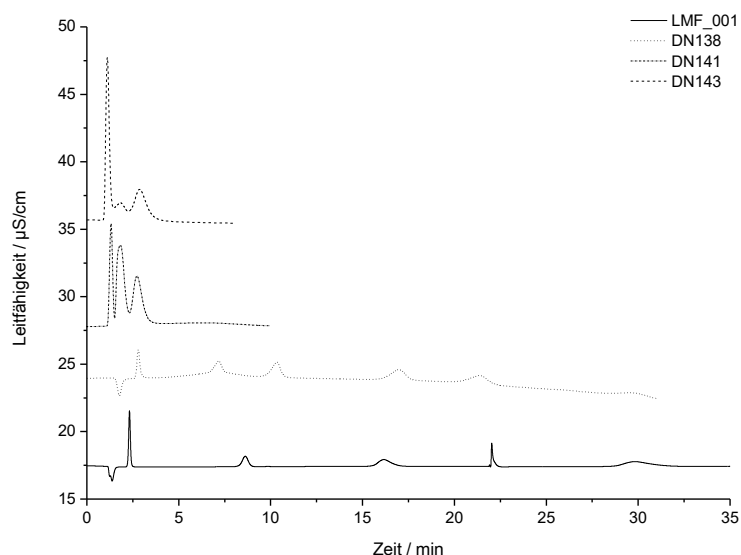


Abbildung 78: Chromatogramme der vier MA mit ATRP-Initiatorstelle; Säule: 100 x 4 mm; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min. Eluent: LMF_001: 3,5 mmol Na_2CO_3 , DN138: 3,75 mmol Na_2CO_3 + 7,5 mmol NaHCO_3 , DN141/143: 15 mmol NaHCO_3 .

Abbildung 78 zeigt die Chromatogramme der vier Polymethacrylate mit ATRP-Initiatorstelle, die Kapazität in der IC aufweisen. Da die Retentionszeiten der Charge LMF_001 sehr groß sind, ist dieses Chromatogramm der Übersichtlichkeit halber gekürzt. Anhand der Abbildung sind die bereits beschriebene Gruppentrennung auf den Sulfobetain-Säulen und zudem sehr breite Peaks auf den VB-DEMA-Säulen erkennbar.

Der Kapazitätsverlust kann entweder durch Zerstörung des Polymers einhergehend mit Abspaltung funktioneller Gruppen oder durch nicht-kovalente Anbringung funktioneller Gruppen („Beschichtung“ des Polymers) hervorgerufen werden. Da der Kapazitätsverlust bei zwei unterschiedlichen Funktionalisierungsmethoden beobachtet wurde, wird die Annahme bestätigt, dass die Esterbindungen des Polymergrundgerüsts unter IC-Bedingungen zu stark angegriffen werden und Teile der funktionellen Gruppen dadurch abgespalten werden. Der Kapazitätsverlust ist damit nicht sicher auf die Art der Funktionalisierung zurückzuführen.

Tabelle 49 zeigt die IC-Selektivitätskoeffizienten, welche für die vier Polymere mit ausreichender Kapazität ermittelt wurden, im Vergleich zu einem Poly-DVB-EVB-Austauscher (AK-P-113), einem Poly-BDDMA-Austauscher (LMP_066), drei hydrophilen Poly-GDMA-Austauschern (LMP_193, _194, _198) und einer kommerziellen Säule (ASupp 5).

Tabelle 49: Selektivitätskoeffizienten aus der IC-Anwendung (Polymere mit ATRP-Initiatorstelle).

Charge	Polymer	O / %	Funktionalisierungsmethode	Monomer	α (Bromat/Chlorid)
DN141	Poly-GDMA	35,57	ATRP	SB3	0,77
DN143	Poly-BDDMA	27,60	ATRP	SB3	0,67
DN138	Poly-GDMA	35,57	ATRP	VB-DEMA	0,92
LMF_001	Poly-BDDMA	27,23	ATRP	VB-DEMA	1,21
AK-P-113	Poly-DVB-EVB		KALTZ ¹⁵¹	VB-DEMA	1,49
LMP_066	Poly-BDDMA		KALTZ ¹⁵¹	VB-DEMA	1,06
LMP_193	Poly-GDMA		KALTZ ¹⁵¹	VB-DEMA	0,97
LMP_194	Poly-GDMA		KALTZ ¹⁵¹	VB-DEMA	0,94
LMP_198	Poly-GDMA		KALTZ ¹⁵¹	VB-DEMA	0,87
ASupp 5	Polyvinylalkohol				0,85

Wie es bisher bei allen Polymethacrylaten der Fall war, wird auch hier deutlich, dass diese hydrophiler als Poly-DVB-EVB sind, da die Selektivität für Bromat geringer ist. Die Verschiebung des Bromatsignals vor das Chloridsignal ist dabei mit drei der vier Säulen möglich, wobei die Werte von α bei den SB3-Säulen am niedrigsten sind. Lediglich bei der Poly-BDDMA-Säule, welche mit VB-DEMA funktionalisiert wurde, verbleibt Chlorid vor Bromat.

Interessant ist jeweils der deutliche Selektivitätsunterschied zwischen den Austauschersäulen, die auf demselben Monomer basieren. Die Poly-BDDMA-Säulen weisen Selektivitätskoeffizienten von 0,67 (Monomer SB3) und 1,21 (Monomer VB-DEMA) auf, die beiden Poly-GDMA-Säulen Werte von 0,77 (SB3) und 0,92 (VB-DEMA). Die ATRP mit VB-DEMA führt also zu Austauschern, deren Selektivität für Bromat größer ist, während sie auf den Sulfobetain-Säulen geringer ist. Hier wird deutlich, dass die Selektivität in der IC nicht nur vom polymeren Grundgerüst, sondern auch von der funktionellen Gruppe abhängig ist, wie bereits im Jahr 1983 von BARRON beschrieben wurde.^[197] Da sich zudem keine Abhängigkeit der Selektivität vom Sauerstoffgehalt des Grundpolymers zeigt, ist demnach davon auszugehen, dass die Unterschiede in der Selektivität mindestens teilweise auf einer unterschiedlich starken Hydratisierung der eingesetzten funktionellen Gruppen beruhen. Der Effekt der Hydratisierung ist allerdings auch auf die Polymere selbst übertragbar, wodurch die Hydratisierung oberflächennaher funktioneller Gruppen in Abhängigkeit von der Hydrophilie des Grundgerüsts beeinflusst wird (vergl. Abschnitt 2.8.2). Die hier gemachten Beobachtungen liefern einen ersten deutlichen Hinweis darauf, dass die Betrachtung der Hydratisierung der polymeren Grundgerüste ein Ansatzpunkt für die Bewertung der Hydrophilie sein könnte.

Da die beiden SB3-Austauscher auch bei der Verwendung unterschiedlichster Eluenten nicht in der Lage sind, die sieben Standardanionen aufzutrennen, wird dieser Syntheseansatz trotz der Elution von Bromat vor Chlorid nicht weiterverfolgt, weil eine Gruppentrennung für einen Einsatz in der IC nicht ausreichend erscheint. Die ATRP mit VB-DEMA am hydrophilen GDMA-Polymer LMP_190 liefert dagegen einen Anionenaustauscher, der für die Auftrennung der Standardanionen geeignet ist und auf dem Bromat zudem vor Chlorid eluiert wird. Vertiefende Untersuchungen zur Hydrophilie sind daher mit dieser Säule anzustreben. Der Austauscher LMF_001 mit dem Poly-BDDMA-Grundgerüst wird aufgrund der hohen Selektivität für Bromat nicht weiter untersucht.

Zwischenfazit

Folgende Punkte sind als Ergebnisse des Einsatzes eines hydrophilen Quervernetzers im UGELSTAD-Prozess festzuhalten:

- Synthese vier verschiedener bromidhaltiger Copolymere erfolgreich → Bestätigung des Einbaus mittels ICP-MS
- ATRP mit zwei unterschiedlichen Monomeren (VB-DEMA und Sulfobetain SB3) möglich → Kapazität anhand von CHN-Daten und IC-Analysen bestätigt
- SB3-Säulen nur zu einer Gruppentrennung der Standardanionen geeignet
- VB-DEMA-Austauscher verlieren Kapazität → Ziel der Herstellung von im Vergleich zur radikalischen Pfropfpolymerisation stabileren Anionenaustauschern nicht erreicht
- Verschiebung des Bromatsignals vor das Chloridsignal möglich
- Selektivität nicht eindeutig abhängig vom Sauerstoffgehalt der eingesetzten Polymere
- Selektivität wird durch Grundgerüst und funktionelle Gruppe beeinflusst → unterschiedliche Hydratisierung
- Vertiefende Untersuchungen zur Hydratisierung von Polymeren könnten als Ansatzpunkt für die Erklärung der Selektivitätsunterschiede dienen

3.2.10 Modifikation ausgewählter Polymethacrylate zur Steigerung der Hydrophilie

Werden die SB3-Polymere außer Acht gelassen, konnten bis hierher lediglich sechs verschiedene Polymethacrylate hergestellt werden, welche die Anforderung der Elution von Bromat vor Chlorid erfüllen. Beim Großteil dieser Polymere liegt der Selektivitätskoeffizient jedoch so nahe am Wert von 1, dass eher von einer Coelution denn von einer Trennung gesprochen werden muss, da nicht auszuschließen ist, dass die geringen Retentionszeitunterschiede der beiden Analyten chargenbedingten Schwankungen unterliegen. Daher sollen ausgewählte Polymethacrylate Modifikationsreaktionen unterzogen werden, um die Hydrophilie zu erhöhen und damit eine deutlichere Verschiebung des Bromatsignals hervorzurufen.

Wie in den Abschnitten 2.6 und 2.7.3 bereits beschrieben wurde, ist eine Hydrophilisierung von Polymeren mit der sogenannten *hyperbranching*-Methode literaturbekannt und Gegenstand einer Vielzahl an Forschungsarbeiten. BUSZEWSKI et al. beschrieben im Jahr 2010 die auf der Methode von POHL und SAINI basierende Funktionalisierung eines kommerziell erhältlichen, hydroxygruppenhaltigen Polymethacrylats auf Basis des Monomers HEMA mit

Butandiol diglycidylether und Methylamin für den Einsatz in der Anionenaustauschchromatographie.^[139] 2011 veröffentlichten dieselben Autoren eine Arbeit zur Funktionalisierung eines mit Trimethylolpropantrimethacrylat quervernetzten Polymers aus dem tetrafunktionellen Monomer 1,4-Di(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenol, welches ebenfalls mit Schichten aus BDDGE und Methylamin versehen wurde.^[140] ZHU et al. nutzten 2016 ein Copolymer aus DVB und GMA, um dieses durch alternierende Reaktion mit Methylamin und Butandiol diglycidylether zu einem hochkapazitiven Anionenaustauscher umzusetzen.^[109]

In Anlehnung an die Arbeit von BUSZEWSKI^[139] werden mit den GDMA-Chargen LMP_174 und LMP_193 zwei hydroxygruppenhaltige Polymere zur Modifikation ausgewählt. Zudem soll in Anlehnung an die Methode von ZHU^[109] das epoxygruppenhaltige GMA-BDDMA-Copolymer LMP_093 eingesetzt werden. Anders als in den genannten Forschungsarbeiten werden im Rahmen dieser Arbeit nicht mehrere Schichten erzeugt. Basierend auf einer Methode von TRIPP^[246] sollen die ausgewählten Polymere durch einmalige Umsetzung mit BDDGE hydrophilisiert und im Anschluss mit *N*-Methylpyrrolidin (NMP) funktionalisiert werden. Tabelle 50 zeigt die zur Erhöhung der Hydrophilie eingesetzten Polymethacrylate inklusive der durchgeführten Modifikationsreaktionen.

Tabelle 50: Zur Steigerung der Hydrophilie modifizierte Polymethacrylatchargen.

Austauschercharge	Polymer / Monomer	Modifikationsreaktion(en)	Funktionalisierung
LMF_014	LMP_093 / GMA	1. Epoxidöffnung mit NaOH 2. Umsetzung mit BDDGE	NMP
LMF_051	LMP_093 / GMA	Umsetzung mit BDDGE	NMP
LMF_052	LMP_174 / GDMA	Umsetzung mit BDDGE	NMP
LMF_027	LMP_193 / GDMA	Umsetzung mit BDDGE	NMP
LMF_028	LMP_194 / GDMA	Umsetzung mit BDDGE	NMP

Abbildung 79 zeigt den Reaktionsablauf für die Darstellung des Austauschers LMF_014. Im ersten Schritt findet eine Hydrolyse von Epoxygruppen auf der Oberfläche des Polymers statt, wobei zwei Hydroxygruppen entstehen. Im Anschluss erfolgt durch den Angriff einer Hydroxygruppe die Öffnung eines Epoxidrings von BDDGE und im letzten Schritt die Funktionalisierung mit NMP am zweiten Ring, wodurch ein quartäres Ammoniumzentrum als Austauschergruppe entsteht. Bei jedem Einbau eines BDDGE-Moleküls entsteht so eine weitere Hydroxygruppe, sodass durch Hydrolyse und Modifikation insgesamt drei Hydroxy-

gruppen nahe der Polymeroberfläche erzeugt werden, die für eine Steigerung der Hydrophilie sorgen sollten.

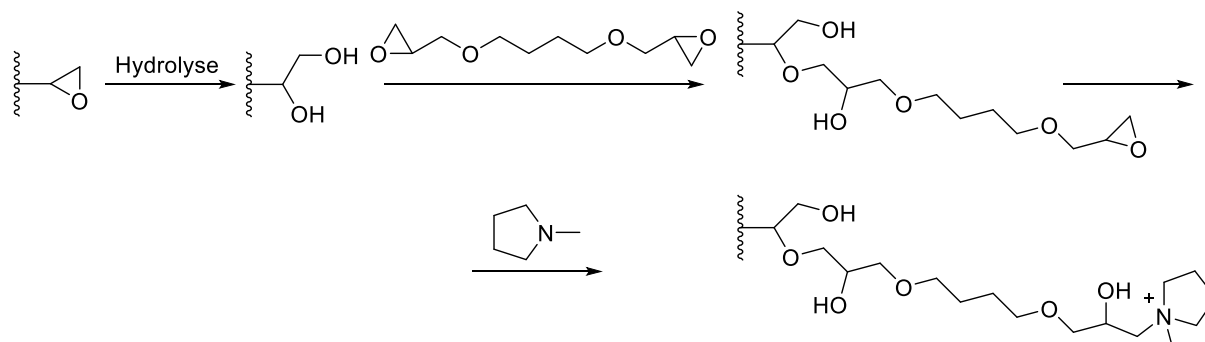


Abbildung 79: Schematische Darstellung der Synthese von Austauschercharge LMF_014.

Abbildung 80 zeigt das IR-Spektrum des reinen Polymers LMP_093 und zur Reaktionskontrolle die beiden Spektren jeweils nach Umsetzung mit NaOH und BDDGE.

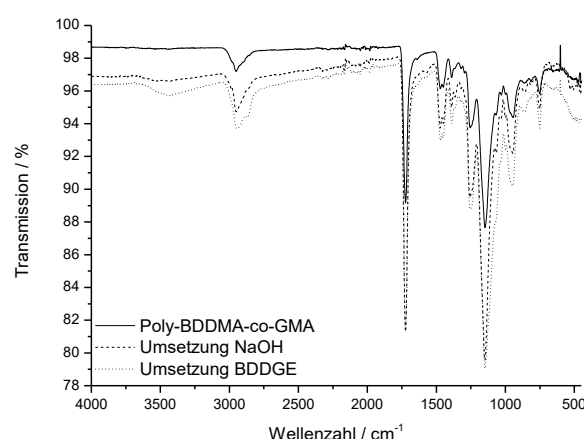


Abbildung 80: ATR-IR-Spektren von unbehandeltem Polymer LMP_093, nach der Umsetzung mit NaOH und nach der Umsetzung mit BDDGE.

Der Vergleich der IR-Spektren zeigt, dass beim unbehandelten Poly-BDDMA-co-GMA keine Wasserbande im Wellenzahlenbereich von 3200 bis 3600 cm^{-1} vorliegt, während nach den Modifikationsreaktionen, im Rahmen derer Hydroxygruppen erzeugt werden sollen, die OH-Bande deutlich zu erkennen ist. Die Modifikation des Polymers ist anhand dieser IR-Daten als erfolgreich zu bewerten. Dass die Umsetzung mit NMP zur Erzeugung eines Anionenaustauscher erfolgreich war, zeigt die in der IC-Anwendung vorhandene Austauschkapazität.

Da die Umsetzung mit BDDGE in einer NaOH-haltigen (0,6 molar) Suspension durchgeführt wird, kann vermutet werden, dass die Epoxide des BDDMA-GMA-Polymers womöglich auch während dieser Reaktion schon geöffnet werden, wodurch Hydroxygruppen entstünden. In

einem zweiten Syntheseansatz mit LMP_093 wird daher der Hydrolyseschritt ausgelassen und direkt die Umsetzung mit BDDGE sowie die anschließende Funktionalisierung mit NMP durchgeführt (vergl. Abbildung 79). Im Falle einer erfolgreichen Hydrophilisierung sollte mittels IR-Analytik erneut die Wasserbande der eingeführten Hydroxygruppen erkennbar sein. Abbildung 81 zeigt die ATR-IR-Spektren des unbehandelten Polymers LMP_093 und des Austauschers LMF_051 nach Umsetzung mit BDDGE und Funktionalisierung mit NMP.

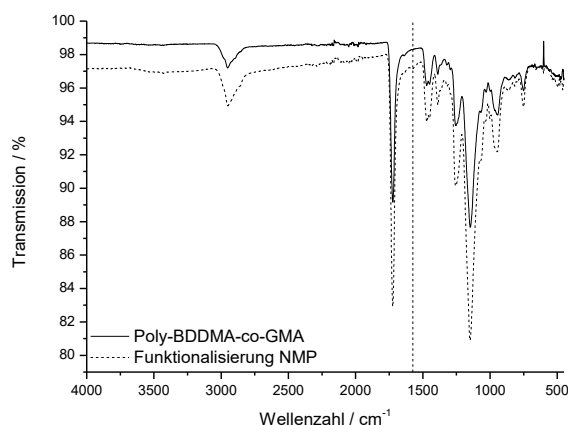


Abbildung 81: ATR-IR-Spektren von unbehandeltem LMP_093 sowie nach der Umsetzung und Funktionalisierung mit BDDGE und NMP (LMF_051).

Im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Spektren ist im Falle der direkten Umsetzung des BDDMA-GMA-Polymers nur eine sehr schwache Bande im Bereich 3200 bis 3600 cm^{-1} zu erkennen. Die Reaktionsbedingungen während der Modifikation mit BDDGE sind also nicht ausreichend, um eine Generierung von Hydroxygruppen hervorzurufen, die der des zuvor hydrolysierten Polymers gleicht, wodurch der Ether eine Schicht bilden kann. Anhand von CHN-Daten wird ersichtlich, dass erfolgreich eine Funktionalisierung mit dem Amin stattgefunden hat. Das Polymer enthält nach der Umsetzung 0,28% Stickstoff und weist zudem in der IC-Anwendung eine deutliche Austauschkapazität auf. Da auch die bereits an der Polymeroberfläche vorhandenen Epoxide des GMA-Monomers in der Lage sind mit NMP zu reagieren, ist aufgrund der kaum vorhandenen Wasserbande im IR davon auszugehen, dass die Funktionalisierung hauptsächlich an diesen funktionellen Gruppen stattgefunden hat. Abbildung 82 zeigt den Ablauf der Funktionalisierung ohne Einführung von BDDGE.

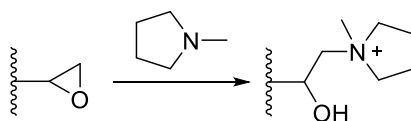


Abbildung 82: Schematische Darstellung der Reaktion von NMP mit Epoxygruppen (LMF_051).

Im dargestellten Reaktionsverlauf wird – im Gegensatz zum zuvor beschriebenen Weg über die Epoxidöffnung und die Reaktion mit BDDGE – pro Epoxygruppe auf der Oberfläche lediglich eine Hydroxygruppe erzeugt. Der Austauscher LMF_051 sollte daher im Vergleich zum Austauscher LMF_014 weniger hydrophil sein, wenn davon ausgegangen wird, dass eine große Anzahl an OH-Gruppen eine stärkere Hydrophilie des Polymers hervorruft. Da die funktionellen Gruppen bei Charge LMF_051 zudem in direkter räumlicher Nähe zur unpolaren Polymeroberfläche liegen, während sie bei LMF_014 durch das als Spacer wirkende Ethermolekül weiter entfernt sind, ist der Einfluss des Grundgerüsts auf die Retentions-eigenschaften stärker. Anhand der IC-Analytik soll überprüft werden, ob sich diese Annahmen anhand der Bromatselektivität bestätigen lassen. Abbildung 83 zeigt die Chromatogramme der beiden Anionenaustauscher.

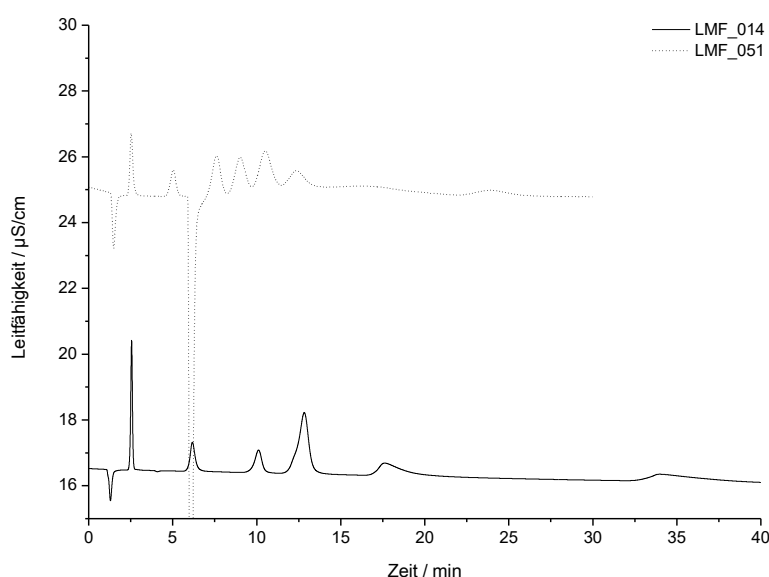


Abbildung 83: Chromatogramme der zwei GMA-basierten NMP-Austauscher. Säule: 100 x 4 mm; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min. Eluent: LMF_051: 15 mmol NaHCO₃, LMF_014: 3,2 mmol Na₂CO₃ + 1 mmol NaHCO₃.

Aufgrund großer Retentionszeiten wurde das Chromatogramm von LMF_014 gekürzt. Die Abbildung macht deutlich, dass die Funktionalisierung des GMA-Polymers sowohl ohne eine vorgeschaltete Epoxidöffnung als auch mit einer Umsetzung der Epoxide erfolgreich war. Beide Säulen sind in der Lage, die Standardanionen aufzutrennen, jedoch ist die Trenneffizienz im Hinblick auf die Peakformen nicht zufriedenstellend.

Tabelle 51 zeigt die ermittelten Selektivitätskoeffizienten von Bromat in Bezug auf Chlorid für die beiden mit BDDGE und NMP umgesetzten Austauscherchargen. Als Vergleich ist der Wert des pfropfpolymerisierten Austauschers auf Basis von LMP_093 angegeben.

Tabelle 51: Selektivitätskoeffizienten der mit BDDGE modifizierten Austauscher auf Basis des LMP_093.

Charge	Polymer	Modifikation	Funktionalisierungsmethode	Monomer	α (BrO ₃ ⁻ /Cl ⁻)
LMF_014	LMP_093	Hydrolyse, BDDGE	Substitution	NMP	1,40
LMF_051	LMP_093	BDDGE	Substitution	NMP	1,56
AK-P-517	LMP_093	-	KALTZ ¹⁵¹	VB-DEMA	1,49

Die Selektivitätskoeffizienten liegen in einer ähnlichen Größenordnung, eine Verschiebung des Bromatsignals vor das Chloridsignal ist mit den beiden modifizierten Polymethacrylaten nicht möglich. Die Modifikation hat somit nicht zu einer deutlichen Steigerung der Hydrophilie geführt. Am hydrophilsten zeigt sich der Austauscher, bei dem die Umsetzung mit BDDGE erfolgreich war und eine im IR sichtbare Anzahl an Hydroxygruppen erzeugt wurde. Der Austauscher, bei dem die Funktionalisierung wahrscheinlich direkt an der Polymeroberfläche stattgefunden hat (LMP_051), ist weniger hydrophil als der BDDGE-beschichtete Austauscher (LMP_014) und im Vergleich zum pfropfpolymerisierten Austauscher sogar am wenigsten hydrophil. Die Selektivität in der IC bestätigt somit die zuvor getroffenen Annahmen, dass LMP_051 weniger hydrophil ist als LMP_014. Dass die Selektivität des Austauschers AK-P-517 zwischen beiden NMP-Austauschern liegt, ist dadurch erklärbar, dass im Vergleich mit LMF_014 durch die fehlende Hydrolyse und Reaktion mit BDDGE keine Hydroxygruppen vorliegen und im Vergleich mit dem oberflächennah funktionalisierten LMF_051 eine durch die beiden Ethanolgruppen hydrophilere funktionelle Gruppe eingesetzt wurde. Da die Kettenlänge bei AK-P-517 nicht bestimmt wurde, kann auch hier eine oberflächennahe Funktionalisierung vorliegen, wenn die Pfropfpolymerisation nicht effektiv abgelaufen ist.

Die Austauscherchargen LMF_027, _028 sowie _052 wurden analog zur oben beschriebenen Syntheseroute modifiziert, allerdings war aufgrund des hydroxygruppenhaltigen Poly-GDMA-Grundgerüsts keine Hydrolyse analog Abbildung 79 nötig. Abbildung 84 zeigt die Syntheseroute der Poly-GDMA-Austauscher.

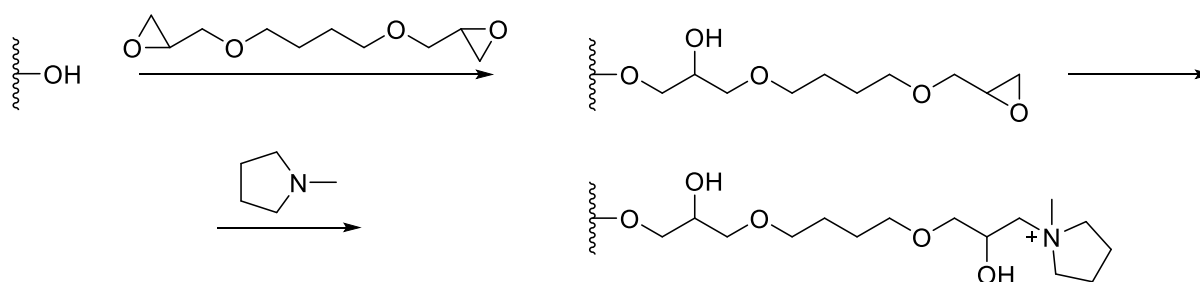


Abbildung 84: Schematische Darstellung der Synthese der Austauscher LMF_027, _028, und _052.

Aufgrund der nicht vorhandenen Epoxygruppen an der Polymeroberfläche werden durch die Umsetzung mit BDDGE und NMP nur zwei Hydroxygruppen erzeugt, während bei den BDDMA-GMA-Grundgerüsten drei Hydroxygruppen generiert werden. Da es sich bei den an dieser Stelle eingesetzten Polymeren jeweils um Poly-GDMA handelt (vergl. Tabelle 50), welches von vornherein eine große Anzahl an Hydroxygruppen enthält, ist die Bewertung des Einbaus von BDDGE anhand der Wasserbande im IR problematisch. Die Änderung der Gesamtmenge der Hydroxygruppen wird im Vergleich zur Ausgangsmenge eher gering sein. Die Reaktionskontrolle mittels IR erfolgte daher erst im Anschluss an die Funktionalisierung mit NMP, da erst während dieses Reaktionsschritts die zweite Hydroxygruppe erzeugt wird. Die Abbildungen 85 bis 87 zeigen die aufgenommenen ATR-IR-Spektren, wobei jeweils das Grundpolymer und der finale Austauscher dargestellt sind.

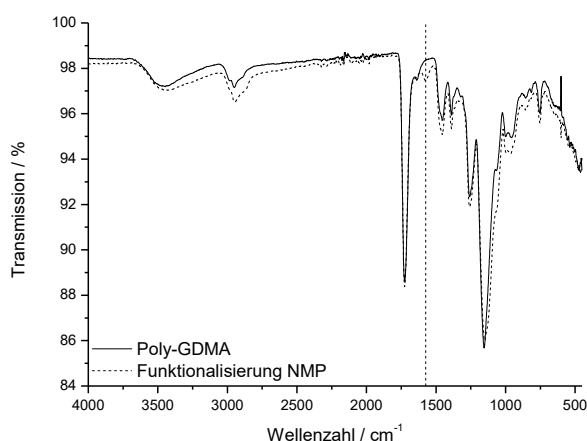


Abbildung 85: ATR-IR-Spektren von unbehandeltem LMP_174 sowie nach der Umsetzung und Funktionalisierung mit BDDGE und NMP (LMF_052).

Wie erwartet ist es nicht möglich, die erfolgreiche Umsetzung mit BDDGE und NMP anhand der Wasserbande im IR zu bewerten, da diese bereits im Grundpolymer LMP_174 sehr stark ausgeprägt ist.

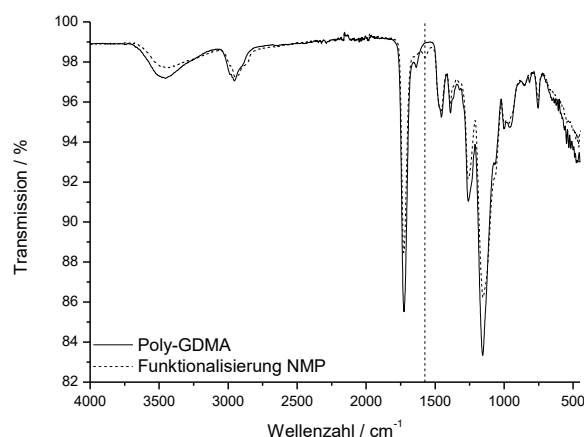


Abbildung 86: ATR-IR-Spektren von unbehandeltem LMP_193 sowie nach der Umsetzung und Funktionalisierung mit BDDGE und NMP (LMF_027).

Auch im Falle von LMF_027, welches auf dem GMDA-Polymer LM_193 basiert, ist eine Bewertung anhand der Wasserbande nicht möglich.

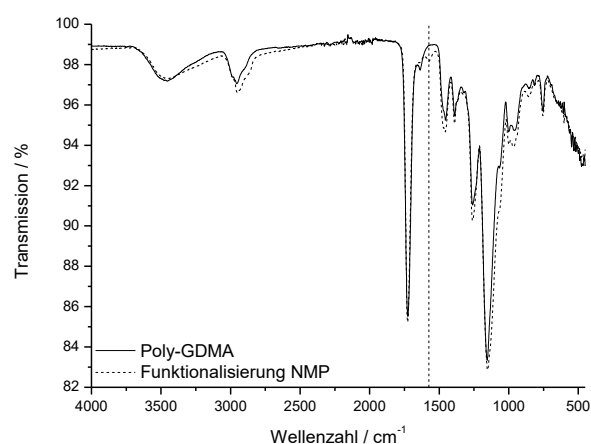


Abbildung 87: ATR-IR-Spektren von unbehandeltem LMP_193 sowie nach der Umsetzung und Funktionalisierung mit BDDGE und NMP (LMF_028).

Da die Wasserbande nicht zur Bewertung nutzbar ist, muss die erfolgreiche Einführung der funktionellen Gruppe anderweitig bestätigt werden. Die IR-Spektren aller drei Austauscher weisen nach Modifikation mit BDDGE und Funktionalisierung mit NMP eine neue Bande bei etwa 1575 cm^{-1} auf (vergl. unterbrochene Linie in den Abbildung 85 bis Abbildung 87), welche sehr schwach ausgeprägt auch schon bei der Charge LMF_014 (Abbildung 81) zu beobachten ist. Die quartären Ammoniumzentren liegen nach der Aufarbeitung der vier Austauscher mit dem Essigsäureanion als Gegenion vor. Laut Literatur befindet sich im IR-Spektrum im Wellenzahlenbereich von $1610\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ ²⁴⁷, bzw. bei einer Wellenzahl von $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ²⁴⁸, die Bande von Carboxylat-Anionen. Es ist also anzunehmen, dass durch die

erfolgreiche Umsetzung mit NMP und die dadurch im Polymer vorhandenen Essigsäureanionen die Bande bei 1575 cm^{-1} entsteht.

Als zusätzliche Bestätigung einer vorhandenen Austauscherkapazität dienen die Daten der Elementaranalytik. Alle drei Chargen enthalten nach der Funktionalisierung Stickstoff in derselben Größenordnung (LMP_052: 0,45%, LMP_027: 0,52%, LMP_028: 0,52%). Anhand der IC-Analytik soll überprüft werden, wie sich die Modifikation der GDMA-Polymere mit BDDGE auf die Bromatselektivität auswirkt. Dies ist jedoch nur für den Austauscher LMF_052 möglich, da die beiden anderen Chargen lediglich zu einer Gruppentrennung der Standardanionen führen.

Abbildung 88 zeigt das Chromatogramm der Trennung der Standardanionen auf dem Austauscher LMF_052, der mit BDDGE modifiziert und mit NMP funktionalisiert wurde.

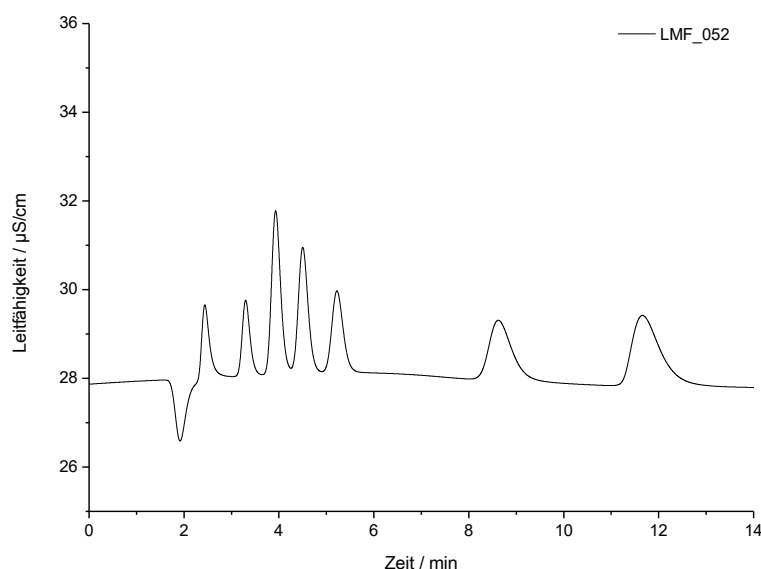


Abbildung 88: Chromatogramme des Anionenaustauschers LMF_052. Säule: 100 x 4 mm; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min. Eluent: 15 mmol NaHCO₃.

Die Auftrennung der sieben Standardanionen ist mit dem Austauscher LMF_052 auf Basis eines GDMA-Polymers möglich. Auch die Trennung von Fluorid vom Totvolumen wird mit dieser Säule erreicht. Die Retentionszeit ist mit maximal zwölf Minuten für den zuletzt eluierenden Analyten Sulfat praxistauglich, während die Effizienz der Säule aufgrund der Peakbreiten noch optimierbar ist.

Tabelle 52 zeigt den ermittelten Selektivitätskoeffizienten von Bromat in Bezug auf Chlorid für LMF_052. Als Vergleich sind die Werte der pfpfopolymerisierten Austauscher auf Basis von LMP_174, LMP_193 sowie LMP_194 angegeben.

Tabelle 52: Selektivitätskoeffizienten des mit BDDGE modifizierten Austauschers auf Basis des Polymers LMP_174.

Charge	Polymer	Modifikation	Funktionalisierungsmethode	Monomer	α (BrO ₃ ⁻ /Cl ⁻)
LMF_052	LMP_174	BDDGE	Substitution	NMP	0,89
LMF_027	LMP_193	BDDGE	Substitution	NMP	-
LMF_028	LMP_194	BDDGE	Substitution	NMP	-
AK-P-639	LMP_174	-	KALTZ ¹⁵¹	VB-DEMA	0,86
LMF_031	LMP_193	-	KALTZ ¹⁵¹	VB-DEMA	0,97
LMF_032	LMP_194	-	KALTZ ¹⁵¹	VB-DEMA	0,94

Die Verschiebung des Bromatsignals vor das Chloridsignal ist mit der Charge LMF_052 möglich. Die Selektivität für Bromat in Bezug auf Chlorid unterscheidet sich bei den beiden in Tabelle 52 dargestellten auf LMP_174 basierenden Austauschern mit zwei unterschiedlichen Funktionalisierungsmethoden nur geringfügig. Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Austauschern auf Basis des wenig hydrophilen BDDMA-GMA-Polymers LMP_093 scheint die Art der Funktionalisierung und die Art der funktionellen Austauschergruppe einen geringeren Einfluss zu haben, was darauf zurückzuführen ist, dass das Grundpolymer selbst bereits sehr hydrophil ist. Die Aufbringung einer Schicht aus BDDGE führt damit nicht zu einer weiteren Steigerung der Hydrophilie. Die Funktionalisierung der hydrophilen GDMA-Polymere LMP_193 und _194 durch Substitution mit NMP führt zu Austauschern von geringer Qualität, welche die Standardanionen nicht hinreichend trennen. Obwohl sich die drei GDMA-Polymere LMP_174, _193 und _194 in ihren Eigenschaften wenig unterscheiden (sehr ähnliche spezifische Oberflächen, große Porendurchmesser), führt bei den letztgenannten Polymere lediglich die Funktionalisierung mit der Pfropfpolymerisation zu leistungsfähigen Austauschern (Abschnitt 3.2.8), weshalb nicht beurteilt werden kann, ob die Modifikation mit BDDGE die Hydrophilie erhöht hat. LMP_193 und _194 weisen einen größeren Makroporenanteil und deutlich größere Porenvolumina als LMP_194 auf, sodass die schlechte Auftrennung der Standardanionen womöglich auf starke Diffusionseffekte zurückführbar ist.

Zwischenfazit

Folgende Punkte sind als Ergebnisse der Polymermodifikation festzuhalten:

- Modifikation und Funktionalisierung von vier unterschiedlichen Polymerchargen erfolgreich → Herstellung fünf verschiedener Austauscherchargen (Bestätigung anhand IR, CHN, IC), die zum Teil nicht in der Lage sind, die Standardanionen zu trennen
- Aufbringung einer Schicht BDDGE mit anschließender NMP-Funktionalisierung führt bei nicht hydrophilem Grundpolymer (Poly-BDDMA-GMA) zu einer geringen Steigerung der Hydrophilie im Vergleich zur Pfropfpolymerisation
- Aufbringung einer Schicht BDDGE mit anschließender NMP-Funktionalisierung führt bei hydrophilem Grundpolymer (Poly-GDMA) nicht zu einer Steigerung der Hydrophilie im Vergleich zum pfropfpolymerisierten Austauscher

3.2.11 Fazit zu den Betrachtungen der Hydrophilie von Polymethacrylaten

Im Rahmen der Untersuchung poröser Polymerpartikel auf Basis methacrylischer Monomere im Hinblick auf ihre Selektivitätseigenschaften konnten unterschiedliche Säulenmaterialien erfolgreich hergestellt werden. Es wurden Polymere mit nicht-funktionellen Monomeren (BDDMA, EGDMA, DEGDMA, TEGDMA, TMPTMA, GDMA) und Polymere mit funktionellen Monomeren (GMA, THFMA, BrMA, BIEM) synthetisiert. Zudem wurde die Hydrophilie ausgewählter Polymere durch Modifikation nach der Polymerisation verändert. Teilweise konnte das Bromatsignal in der IC vor das Chloridsignal verschoben werden.

Um Selektivitätsunterschiede zu erklären, wurde die Annahme getroffen, dass ein höherer Sauerstoffgehalt mit einer erhöhten Hydrophilie einhergeht. Die Hydrophilie wurde anhand der Selektivitätskoeffizienten von Toluol in Bezug auf Acetophenon und von Bromat in Bezug auf Chlorid bewertet. Zum Teil wurde eine Korrelation zwischen dem Sauerstoffgehalt der Grundpolymere und der Selektivität festgestellt, die in der IC allerdings entgegengesetzt zur oben getroffenen Annahme verlief. In der HPLC konnte die These der Steigerung der Hydrophilie mit steigendem Sauerstoffgehalt bestätigt werden. Zusätzlich zeigten sich teilweise Abhängigkeiten der Selektivität von der Oberfläche der Polymere, der eingesetzten funktionellen Gruppe und der angewendeten Funktionalisierungsmethode.

Über alle Polymethacrylate hinweg ergibt sich bis hierher noch keine eindeutige Abhängigkeit der Selektivität von einem Polymerparameter, weshalb die Charakterisierung der Hydrophilie erweitert und vertieft werden muss (vergl. Abschnitt 3.5).

3.3 Polymerpartikel auf Basis nicht-methacrylischer Monomere

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit von Polymethacrylaten und der damit einhergehenden Instabilität unter IC-Bedingungen, welche literaturbekannt ist^[11] und daher auch Gegenstand der Forschungsarbeit von SCHÜTZE aus dem Jahr 2004 war^[13], ist es erstrebenswert, hydrophile Polymerpartikel auf Basis anderer Monomere zu erzeugen. Zudem konnte mit den bis hierher hergestellten Polymethacrylaten keine verlässliche Verschiebung des Bromsignals vor das Chloridsignal erreicht werden, was jedoch als eines der Ziele dieser Forschungsarbeit formuliert wurde. Zudem ist ein weiteres Ziel die Herstellung einer möglichst umfangreichen Bibliothek aus hydrophilen Polymeren, die zur vertiefenden Untersuchung des Einflusses der Hydrophilie auf die Selektivität in der LC herangezogen werden können. Im Rahmen dieses Abschnitts wird daher die Synthese von Polymerpartikeln auf Basis von Monomeren angestrebt, die eine höhere Hydrophilie aufweisen als Poly-DVB-EVB und zudem chemischer stabiler sind als Polymethacrylate.

3.3.1 Hintergrund und Syntheseplanung

Wie bereits im Themenblock der Polymethacrylate beschrieben wurde, spielen die Löslichkeitseigenschaften der eingesetzten Reaktionskomponenten eine große Rolle während der UGELSTAD-Synthese (vergl. Abschnitt 3.2.1). Auch im Rahmen der Verwendung nicht-methacrylischer Monomere werden daher die Daten der Löslichkeit, des Löslichkeitsparameters und des Octanol-Wasser-Koeffizienten zur Auswahl von Synthesekomponenten genutzt.

Die Synthese und Charakterisierung von Polymeren auf Basis nicht-methacrylischer Monomere wird anhand der folgenden vier Themenkomplexe bearbeitet:

- Variation des Quervernetzers - Homopolymerisation (Abschnitt 3.3.2)
- Variation des Quervernetzers - Copolymerisation mit fkt. Monomer (Abschnitt 3.3.3)
- Variation des Porogens für ein ausgewähltes Monomer (Abschnitt 3.3.4)
- Modifikation ausgewählter Polymere (Abschnitt 3.3.5)

Da hier die Eignung von Monomeren unterschiedlichster Art für den Einsatz im UGELSTAD-Prozess untersucht werden soll, muss auch eine Auswahl an zusätzlichen Porogenen einbezogen werden, um die gewünschten Porositätseigenschaften zu erzielen.

Tabelle 53 zeigt die Eigenschaften der ausgewählten nicht-methacrylischen Monomere, deren Polymerisation für unterschiedlichste Einsatzgebiete teilweise in der Literatur thematisiert wurde. Die jeweiligen Veröffentlichungen werden in den entsprechenden Kapiteln genannt.

Tabelle 53: Eigenschaften der Monomere für die Synthesen mit nicht-methacrylischen Monomeren.

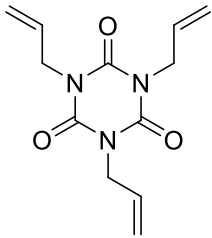
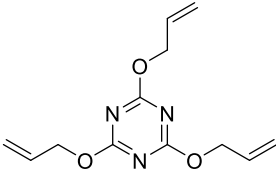
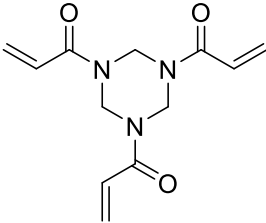
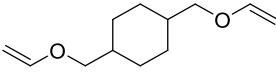
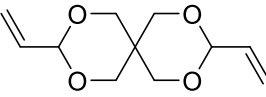
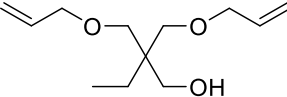
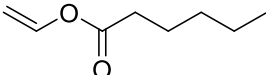
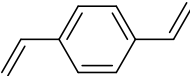
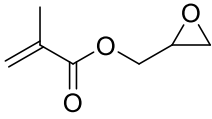
Kurzbezeichnung Monomer	Struktur	δ / MPa ^{1/2}	log Pow	c _{max} , Wasser / mg/L
Isocyanurat (TAIC)		29,2 ^[249]	2,2 ^[250]	3050 (20 °C) ^[250]
Cyanurat (TAC)		23,2 ^[249]	2,8 ^[251]	310 (20 °C) ^[251]
Triacrylformal (TAF)		-	-	wenig löslich ^[252]
Cyclohexan- derivat		-	3,65 ^[253]	24 (20 °C) ^[253]
Spiroacetal		-	-	teilweise mischbar ^[254]
Diallylether		-	-0,2 ^[255]	3540 (20 °C) ^[255]
Vinylhexanoat		-	-	kaum löslich ²⁵⁶
DVB (55%)		18,5 ^[222]	3,59 ^[225]	5 (25 °) ^[225]
GMA		-	0,96 ^[238]	unlöslich (20 °C) ^[238]

Tabelle 54 zeigt die zusätzlich zu den bisher genutzten Porogenen ausgewählten Lösemittel.

Tabelle 54: Eigenschaften der im Rahmen der Polymerisation nicht-methacrylischer Monomere als Porogene eingesetzten Lösemittel.

Lösemittel	δ / MPa ^{1/2}	log Pow	c _{max, Wasser} / mg/L	Tendenz H-Brückenbildung ^[222]
Toluol	18,2 ^[222]	2,65 ^[218]	500 (15 °C) ^[223]	<i>poor</i>
Linalool	20,5 ^[19]	2,97 ^[224]	1450 (20 °C) ^[224]	<i>strong</i>
<i>n</i> -Butylacetat	17,4 ^[222]	2,3 ^{8257]}	5300 (20 °C) ^[257]	<i>moderate</i>
2-Ethylhexansäure	22,5 ^[222]	2,64 ^[258]	1400 (20 °C) ^[258]	<i>strong</i>
Hexansäure	23,9 ^[222]	1,92 ^[259]	9700 (20 °C) ^[259]	
1-Heptanol	21,7 ^[222]	2,62 ^[260]	1000 (20 °C) ^[260]	<i>strong</i>
Dimethylmalonat	22,5 ^[222]	-0,05 ^[261]	~140700 (20 °C) ^[261]	<i>moderate</i>
Cyclohexanol	23,3 ^[222]	1,25 ^[262]	40000 (20 °C) ^[262]	<i>strong</i>
1-Pentanol	22,3 ^[222]	1,51 ^[263]	22000 (20 °C) ^[263]	<i>strong</i>
Isopentanol	20,5 ^[222]	1,35 ^[264]	25000 (20 °C) ^[264]	<i>strong</i>
Cyclopentanon	21,3 ^[222]	0,24 ^[265]	9180 (25 °C) ^[265]	<i>moderate</i>
2-Ethyl-1-butanol	21,5 ^[222]	-	10000 (20 °C) ^[266]	<i>strong</i>
Methylbenzoat	21,5 ^[222]	2,12 ^[267]	157 (30 °C) ^[267]	<i>moderate</i>
Methylsalicylat	21,7 ^[222]	2,55 ^[268]	unlöslich ^[268]	<i>moderate</i>
Dimethylphthalat	21,9 ^[222]	1,54 ^[267]	4000 (25 °C) ^[267]	<i>moderate</i>

Die eingesetzten Syntheserezepturen basieren entweder auf der Rezeptur des DVB-EVB-Polymers LMP_045 oder auf der Rezeptur des BDDMA-Polymers LMP_064 (Tabelle 55).

Tabelle 55: Basisrezepturen für die Polymerisationen mit nicht-methacrylischen Monomeren.

Parameter	Poly-DVB-EVB	Poly-BDDMA
Trockenmasse Polystyrol / g	0,5520	0,5512
Gesamtmenge organische Phase / mL	60	23
Verhältnis Monomer(e) : Porogen(e) (Stoffmenge)	1 : 2,5	1 : 1,9
Verhältnis Quervernetzer : monofkt. Monomer (Stoffmenge)	1,2 : 1	1 : 0

3.3.2 Variation des Quervernetzers – Homopolymerisationen

Bei der Auswahl neuer Monomere für den UGELSTAD-Prozess ist das Fehlen einer aromatischen Struktureinheit ein Kriterium, welches erfüllt werden sollte, da ein π -Elektronensystem im Polymergrundgerüst Adsorptionswechselwirkungen begünstigt. Diese sind in der IC jedoch unerwünscht. Zudem sollte eine chemische Stabilität unter IC-Bedingungen gegeben sein. Aus diesem Grund werden die folgenden drei Monomere ausgewählt (Tabelle 53):

- 3,9-Divinyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan (kurz: Spiroacetal)
- 1,4-Cyclohexandimethanoldivinylether (kurz: Cyclohexanderivat)
- 1,3,5-Triacryloylhexahydro-1,3,5-triazin (kurz: Triacrylformal)

Der Orthoester 3,9-Divinyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan ist laut NEAMTU et al. zwar im sauren pH-Bereich labil, jedoch stabil im Basischen, was einen Einsatz in der Anionenaustauschchromatographie möglich macht.^[269]

Da im Rahmen dieser Arbeit mit Poly-BDDMA und Poly-GDMA erfolgreich Polymere hergestellt wurden, die aus reinem Quervernetzer bestehen, sollen die neuen Monomere zunächst ebenfalls ohne Comonomer eingesetzt werden. Der Octanol-Wasser-Koeffizient des Cyclohexanderivats entspricht mit einem dem Wert von 3,65 dem von Divinylbenzol und ist zudem nur schlecht in Wasser löslich, weshalb eine Einsatzbarkeit im UGELSTAD-Prozess gegeben sein sollte. Triacrylformal ist ebenfalls nur wenig in Wasser löslich und erscheint daher gut geeignet, während das Spiroacetal teilweise mit Wasser mischbar ist und daher am wenigsten geeignet erscheint. Da das Cyclohexanderivat in seinen Löslichkeitseigenschaften dem Monomer des Standardpolymers ähnelt, wird unter der Annahme, dass die Synthesekomponenten zueinander passen, dessen Rezeptur als Basis für die aufgeführten Monomere ausgewählt.

Basierend auf der Syntheserezeptur von Poly-DVB-EVB werden somit vier verschiedene Polymerisationen durchgeführt, welche in Tabelle 56 zusammengefasst sind.

Tabelle 56: Homopolymerisationen mit nicht-methacrylischen Monomeren.

Polymercharge	Monomer	Anpassung Syntheseparameter
LMP_095	Spiroacetal	-
LMP_096	Cyclohexanderivat	-
LMP_097	Cyclohexanderivat	Dispersionssaatlax
LMP_098	Triacrylformal	-

Bei den Chargen LMP_096, _097 und _098 wurde keine Polymerisation beobachtet. Die Polymerisation des Spiroacetals führte zum in Abbildung 89 dargestellten Reaktionsprodukt.

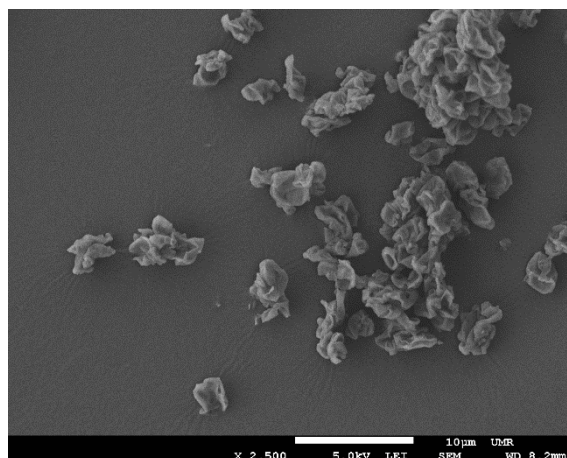


Abbildung 89: REM-Aufnahme des Produkts der Polymerisation des Spiroacetals (LMP_095).

Anhand der REM-Aufnahme wird deutlich, dass zwar eine Polymerisation stattgefunden hat, bei der jedoch nicht die gewünschten sphärischen Polymerpartikel entstanden sind. Die Daten der CHN-Analytik in Tabelle 57 zeigen, dass es sich beim vorliegenden Reaktionsprodukt zum Großteil um das eingesetzte Spiroacetal handeln muss. Die erhöhten Werte bei Kohlenstoff und Wasserstoff deuten darauf hin, dass der im Reaktionssystem vorhanden Saatlatex aus Polystyrol ebenfalls Teil des Produktes ist.

Tabelle 57: Vergleich der Elementarzusammensetzung LMP_095 – Sollwerte und gemessene Werte.

Polymercharge	C / % (Soll)	H / % (Soll)	O / % (Soll)	C / % (gem.)	H / % (gem.)	O / % (gem.)
LMP_095	62,25	7,60	30,15	67,05	8,41	24,38

Es ist davon auszugehen, dass die Polymerisation des Spiroacetals aufgrund einer Inkompatibilität mit den weiteren Reaktionskomponenten außerhalb der vorgequollenen Saatlatextröpfchen stattgefunden hat, wodurch keine sphärischen Partikel entstanden sind. Die möglicherweise zu hohe Löslichkeit des Moleküls in Wasser erklärt dieses Verhalten. Obwohl Vinyl-ether aufgrund der Bildung resonanzstabilisierter, reaktionsträger Allylradikale nur schwer radikalisch polymerisierbar sind^[113], ist das Cyclohexanderivat laut Anbieter für radikalische Polymerisationen geeignet^[270], was anhand des hier genutzten Reaktionssystem jedoch nicht bestätigt werden konnte. Die Homopolymerisation der drei eingesetzten Monomere erscheint an dieser Stelle also nicht erfolgversprechend, sodass der Ansatz nicht weiterverfolgt wird.

3.3.3 Variation des Quervernetzers – Copolymerisationen

Die Rezeptur des Standard-DVB-EVB-Polymers beinhaltet als Monomer das technische Divinylbenzol (55%), das neben dem bifunktionellen Quervernetzer noch 45% EVB enthält, welches monofunktionell ist und damit nicht zur Vernetzung der entstehenden Partikel beiträgt. Um nicht-styrolische und nicht-methacrylische Monomere im UGELSTAD-Prozess zu etablieren wird daher nun der Ansatz verfolgt, die ausgewählten Verbindungen einer Copolymerisation mit einem zweiten, monofunktionellen Monomer zu unterziehen. Einige Monomere, die nicht radikalisch homopolymerisiert werden können (bspw. Propen), sind in der Lage, mit anderen Monomeren eine radikalische Copolymerisation einzugehen.^[271] Da die Homopolymerisationen im vorangegangenen Abschnitt in zwei Fällen nicht erfolgreich waren und im dritten Fall das Reaktionssystem ungeeignet war, sollen diese Monomere nun Copolymerisationen unterzogen werden. Zusätzlich zu den im Rahmen der Homopolymerisation getesteten Monomeren werden die folgenden Verbindungen ausgewählt (vergl. Tabelle 53):

- Trimethylolpropandiallylether (kurz: Diallylether)
- 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin (kurz: Cyanurat / TAC)
- 1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)-trion (kurz: Isocyanurat / TAIC)
- Vinylhexanoat (kurz: V)

Obwohl TAC eine aromatische Struktureinheit enthält, soll dieses Monomer, das aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit gut für die Polymerisation nach UGELSTAD geeignet zu sein scheint, in Hinblick auf die später folgenden vergleichenden Untersuchungen zur Hydrophilie eingesetzt werden. Die Werte von $\log P_{OW}$ und δ dieses Monomers erscheinen dagegen zwar eher unpassend für das vorliegende Reaktionssystem, jedoch wurde in den vorangegangenen Abschnitten bereits gezeigt, dass eine Vorhersage anhand der Löslichkeitseigenschaften nicht ohne weiteres möglich ist (vergl. Abschnitt 3.2.5). Die Wasserlöslichkeit und der negative Octanol-Wasser-Koeffizient des Diallylethers lassen eine Eignung für die Polymerisation zunächst ebenso fraglich erscheinen, gleiches gilt für das Monomer TAIC. Das monofunktionelle Molekül Vinylhexanoat weist eine sehr schlechte Wasserlöslichkeit auf und scheint daher, ebenso wie TAC, gut geeignet zu sein. Durch seine Esterfunktionalität bietet es zudem eine Ansatzstelle für Modifikationsreaktionen nach der Polymerisation.

Die radikalische Polymerisation aller sechs quervernetzenden Monomere aus Tabelle 53 ist literaturbekannt, weshalb trotz der gescheiterten Homopolymerisationen davon ausgegangen wird, dass eine Partikelsynthese prinzipiell möglich ist.

Bereits im Jahr 1992 veröffentlichten MAKISE et al. eine Arbeit zur Herstellung poröser Partikel für den chromatographischen Einsatz, im Rahmen derer unterschiedliche Vinylether mit dem Initiator AIBN radikalisch polymerisiert werden konnten.^[272] YANG et al. stellten 2006 die Copolymerisation von 1,4-Cyclohexandimethanoldivinylether mit Maleinsäureanhydrid unter Verwendung von AIBN und BPO als Initiatoren vor.^[273] Die radikalische Copolymerisation des Monomers 3,9-Divinyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan mit HEMA zur Erzeugung von Latices und Hydrogelen ist Gegenstand einer Vielzahl an Forschungsarbeiten von NISTOR.^{[269][274][275]} NITA et al. nutzten das Monomer im Jahr 2015 zur Herstellung von Polymermatrices für die kontrollierte Freigabe von Arzneistoffen. Hierfür wurde das Spiroacetal radikalisch mit Maleinsäureanhydrid copolymerisiert.^{[276][277]} SOLOMON et al. berichteten im Jahr 2000 von der radikalischen Polymerisation des trifunktionellen Monomers TAF zur Herstellung eines dreidimensionalen Polyacrylamidgels für die Trennung großer Biomoleküle.^[278] Die Copolymerisation des ebenfalls trifunktionellen Monomers TAC mit unterschiedlichen Alkylmethacrylaten wurde bereits 1989 von RYTTEL untersucht.^[279] 2014 setzte ISLAM TAC zur Herstellung eines mit Ruthenium gepfropften, mesoporösen Polymers für die heterogene Katalyse ein. Die Polymerisation erfolgte in diesem Fall radikalisch mit Ammoniumpersulfat als Initiator.^[280] Das zu TAC isomere Molekül TAIC ist Gegenstand einer Vielzahl an Veröffentlichungen, die sich mit dem Einsatz von TAIC-Copolymeren in der Chromatographie beschäftigen. HE et al. veröffentlichten im Jahr 1996 die Herstellung von porösen Partikeln auf Basis von TAIC, welches zur Quervernetzung von Vinylacetat eingesetzt wurde. Durch weitere Reaktionsschritte erfolgte die Herstellung einer chiralen stationären Phase zur Trennung von Aminosäuren.^[111] Ein funktionalisiertes Copolymer aus TAIC, DVB und GMA wurde 1999 von SUN als Anionenaustauscher vorgestellt.^[108] Die Copolymerisation von TAIC mit Methacrylaten und Acrylaten zur Herstellung monolithischer Säulen für die HPLC-Anwendung wurde in den Jahren 2013 und 2015 beschrieben.^{[281][282]}

Die Literaturübersicht macht deutlich, dass eine radikalische (Co)-Polymerisation der sechs ausgewählten Quervernetzer möglich ist. Diverse Vinylether und das Monomer TAIC wurden bereits erfolgreich zur Herstellung poröser Partikel eingesetzt, alle weiteren Monomere wurden in der Literatur zu Hydrogelen, Polymermatrices und Monolithen umgesetzt. Auf Basis der erwähnten Literaturstellen sollen alle Monomere im UGELSTAD-Prozess getestet werden. Die mit den jeweiligen Monomeren durchgeführten Polymerisationen werden in den folgenden Abschnitten separat vorgestellt.

3.3.3.1 3,9-Divinyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan

Da die Homopolymerisation des Spiroacetals anhand der CHN-Daten zwar augenscheinlich funktioniert, jedoch nicht zu sphärischen Partikeln geführt hat, wird eine Copolymerisation angestrebt. In der Literatur ist die Copolymerisation mit Methacrylaten bekannt, welche im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der pH-Sensibilität der Polymethacrylate vernachlässigt wird. Stattdessen fällt die Wahl auf das in Tabelle 53 abgebildete Vinylhexanoat, welches kein Quervernetzer in der radikalischen Polymerisation ist. Eine Spaltung der Esterbindung nach der Polymerisation würde daher nicht zur Zerstörung des Polymergrundgerüsts führen, sondern zu einer nachträglichen Einführung von Hydroxygruppen.

Die Reaktion der beiden Monomere im Stoffmengenverhältnis von 1 (Spiroacetal) zu etwa 1,5 (Vinylhexanoat) nach der DVB-EVB-Standardrezeptur führt nicht zu Polymerpartikeln. Der Einsatz dieses Monomers wird daher, und aus dem Grund der Labilität im sauren pH-Bereich, die im Vergleich mit den anderen Monomeren nachteilig ist, nicht weiterverfolgt.

3.3.3.2 1,4-Cyclohexandimethanoldivinylether

Da die radikalische Homopolymerisation des Divinylethers wahrscheinlich aufgrund des sehr stabilen Allylradikals nicht möglich ist, die Gruppe der Vinylether aber zu der Art von Monomeren gehört, die sich trotzdem radikalisch copolymerisieren lassen^[271], wird eine Copolymerisation angestrebt. Erneut wird das Monomer Vinylhexanoat ausgewählt und zudem das Methacrylat GMA, um Comonomere mit unterschiedlicher Reaktivität zu testen.

Die Copolymerisation des Divinylethers mit Vinylhexanoat im Stoffmengenverhältnis von 1 (Divinylether) zu etwa 1,5 (Vinylhexanoat) nach der DVB-EVB-Standardrezeptur führt weder bei der Standardreaktionszeit von 22 bis 24 Stunden noch bei verlängerter Reaktionszeit zu einer Polymerisation. Die Copolymerisation des Divinylethers mit GMA wurde ebenfalls analog zur DVB-EVB-Synthese durchgeführt, wobei zwei unterschiedliche Stoffmengenverhältnisse genutzt wurden (1:~1,5; 1:1). Es konnte jeweils keine Polymerisation beobachtet werden.

3.3.3.3 Trimethylolpropandiallylether

Trotz der literaturbekannten Copolymerisierbarkeit von Diallylverbindungen konnte im Rahmen dieser Arbeit weder eine Copolymerisation zwischen Trimethylolpropandiallylether und Vinylhexanoat nach der DVB-EVB-Standardrezeptur noch bei verlängerter Reaktionszeit beobachtet werden.

3.3.3.4 1,3,5-Triacryloylhexahydro-1,3,5-triazin

Analog zu den drei zuvor eingesetzten Monomeren wurde auch im Rahmen der Copolymerisation von TAF mit Vinylhexanoat nach der DVB-EVB-Rezeptur (aufgrund von Löslichkeitsproblemen mit DMF anstelle von Toluol) kein Polymer erhalten.

3.3.3.5 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin

Wie bereits in Abschnitt 3.3.3 beschrieben, enthält TAC eine aromatische Struktureinheit, die für die im Rahmen dieser Arbeit angestrebte Synthese hydrophiler Polymere unerwünscht ist. Da es während der Polymerisation von TAC jedoch zu einer Isomerisierung zur nicht-aromatischen Verbindung TAIC kommen kann^{[283][284]}, werden die aromatischen Strukturen womöglich soweit reduziert, dass deren Einfluss auf chromatographische Trennungen abnimmt oder nicht mehr relevant ist. Um zusätzlich für eine Reduktion der aromatischen Elemente im Copolymer zu sorgen, wird das ausgewählte monofunktionelle Monomer Vinylhexanoat im Überschuss eingesetzt (Stoffmengenverhältnis etwa 1:1,5). Zudem soll so auch verhindert werden, dass durch die Trifunktionalität des Quervernetzers poröse Partikel mit eher kleinen Porendurchmessern und -volumina einhergehend mit einer sehr großen spezifischen Oberfläche entstehen, wie es beim trifunktionellen Polymethacrylat auf Basis von TMPTMA (Abschnitt 3.2.5) der Fall war. Dessen Porositätseigenschaften sind so weit von den Zielwerten entfernt, dass die Copolymerisation des trifunktionellen Monomers zielführender erscheint. Zusätzlich zu den Porogenen Toluol und Linalool-Toluol aus den Rezepturen von Poly-DVB-EVB und Poly-BDDMA wird aufgrund der ähnlichen Octanol-Wasser-Koeffizienten von TAC und TAIC und in Anlehnung an die Arbeit von He^[111] das Lösemittel Butylacetat als weiteres Porogen ausgewählt. Tabelle 58 zeigt die drei Copolymerisationschargen von TAC mit Vinylhexanoat unter Verwendung der drei verschiedenen Porogene.

Tabelle 58: Im Rahmen der Copolymerisation von TAC angewandte Syntheserouten.

Polymercharge	Basisrezeptur	Anpassung Syntheseparameter
LMP_116	Poly-DVB-EVB	-
LMP_117	Poly-BDDMA	Butylacetat anstelle Toluol-Linalool
LMP_118	Poly-BDDMA	-

Durch die Polymerisation nach der DVB-EVB-Rezeptur und der mit Butylacetat angepassten BDDMA-Rezeptur wurden Polymerpartikel erhalten, _118 dagegen ist nicht polymerisiert.

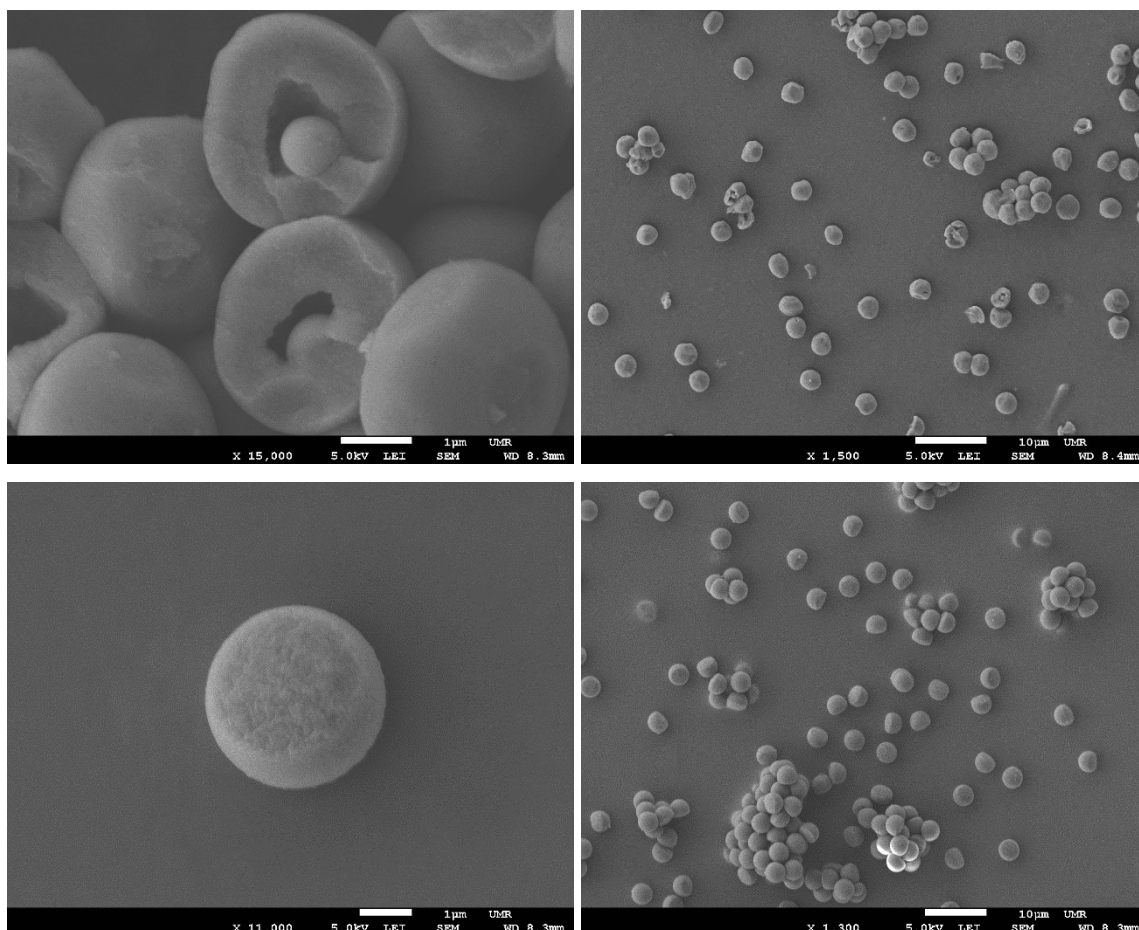


Abbildung 90: REM-Aufnahmen der TAC-Vinylhexanoat-Copolymere. Oben: LMP_116 (DVB-EVB-Rezeptur); Unten: LMP_117 (BDDMA-Rezeptur mit Butylacetat als Porogen).

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 90 zeigen, dass sowohl mit der DVB-EVB-Rezeptur als auch mit der BDDMA-Rezeptur Polymerpartikel synthetisiert werden konnten, die allerdings von der sphärischen Form abweichen. In der Nahaufnahme der Partikel von Charge LMP_116 (oben links), ist zu sehen, dass es sich um Hohlkugeln handelt, in deren Kern ein zweiter Partikel mit kleinerem Durchmesser zu finden ist. Der Partikeldurchmesser des sekundären Partikels liegt bei $\sim 1\ \mu\text{m}$. Eine Porosität der äußeren Polymerhülle ist nicht erkennbar. Zudem zeigt die Übersichtsaufnahme (oben rechts), dass eine Vielzahl an Agglomeraten, Bruchstücken und irregulären Partikeln vorhanden ist. In der Nahaufnahme von LMP_117 (unten links) ist erkennbar, dass es sich um an einer Seite abgeflachte Partikel handelt, während die Übersichtsaufnahme (unten rechts) erneut eine Vielzahl an Agglomeraten zeigt.

Tabelle 59 zeigt den Vergleich der berechneten und per Elementaranalytik ermittelten CHN-Daten für die beiden TAC-Polymere. Es wird ersichtlich, dass die erhaltenen Partikel aus beiden Monomeren bestehen, da die gemessenen Werte den berechneten in etwa entsprechen.

Tabelle 59: Vergleich der Elementzusammensetzung der TAC-Polymere LMP_116 und _117.

Polymer-charge	C / % (ber.)	H / % (ber.)	O / % (ber.)	N / % (ber.)	C / % (gem.)	H / % (gem.)	O / % (gem.)	N / % (gem.)
LMP_116	62,47	7,91	20,81	8,82	61,60	7,16	20,71	11,74
LMP_117	62,49	7,91	20,81	8,79	60,65	7,35	21,00	11,25

Die deutlichste Abweichung ist beim Stickstoffanteil zu verzeichnen, dessen Realwert rund 2,5 - 3% höher liegt, als der Sollwert. Augenscheinlich wurde das Stickstoffhaltige Monomer TAC zu einem größeren Anteil in das (Co-)Polymer eingebaut, als es eingesetzt wurde. Dafür spricht auch, dass die Ausbeute an Polymer nicht den eingesetzten Mengen der Monomere entspricht. Im Fall der Charge _116 findet zudem während der Polymerisation augenscheinlich eine Separation zwischen wachsendem Polymer (TAC-Vinylhexanoat) und Saatlatex (Polystyrol) statt, sodass der Latexpartikel im Inneren der entstehenden Hohlkugel eingeschlossen wird und damit auch zur realen Elementarzusammensetzung beiträgt, da er durch die Porenextraktion nach der Polymerisation nicht aus den intakten Hohlkugeln herausgelöst werden kann. Die Phasenseparation ist damit erklärbar, dass der Löslichkeitsparameter des Latex ($\text{PS}=18,7 \text{ MPa}^{1/2}$) nicht mit dem des Monomers ($\text{TAC}=23,2 \text{ MPa}^{1/2}$) kompatibel ist. Zudem weist auch das eingesetzte Porogengemisch einen im Vergleich zum Monomer niedrigen Löslichkeitsparameter auf ($\text{Toluol}=18,2 \text{ MPa}^{1/2}$, $\text{Linalool}=20,5 \text{ MPa}^{1/2}$). Insgesamt ist das Reaktionssystem in sich als eher inkompatibel einzustufen. Interessanterweise sind in der Charge _117 trotz des im Vergleich zu TAC sehr niedrigen Löslichkeitsparameters von Butylacetat ($17,4 \text{ MPa}^{1/2}$) keine Hohlkugeln mit Latexkern zu finden, wobei deren Vorliegen aufgrund fehlender Bruchstücke in den REM-Aufnahmen nicht zu 100% ausgeschlossen werden kann. Die Partikel der Charge liegen hauptsächlich als seitlich abgeflachte Kugeln vor, was auf Agglomeration jeweils zweier Partikel während der Polymerisation hindeutet.

Da die Charge LMP_116 aufgrund der deutlichen Phasentrennung innerhalb des Reaktionssystems nicht vielversprechend erscheint, werden auf Basis der Rezeptur des Polymers LMP_117 (Rezeptur Poly-BDDMA mit Butylacetat) weitere Syntheseanpassungen vorgenommen, um Partikel mit der gewünschten sphärischen Form ohne Fehlstellen zu erzielen. Zudem soll die Anzahl an enthaltenen großen Agglomeraten und Sekundärpartikeln möglichst gering sein. Tabelle 60 gibt einen Überblick über die zur Optimierung der Polymereigenschaften durchgeführten Synthesen.

Tabelle 60: Polymerisationen im Rahmen der Optimierung des TAC-Polymers LMP_117.

Polymercharge	Anpassung Syntheseparameter
LMP_121	Organische Phase: 1,25fach; T=70 °C ¹⁾
LMP_122	Monomere: 1,25fach; T=70 °C ¹⁾
LMP_125	Wasserphase verdoppelt
LMP_126	Austausch Tenside: SDS und Berol 267 anstelle Airvol 805
LMP_129	Tensid (Airvol 805) verdoppelt
LMP_130	Austausch Tenside: SDS und Berol 267 anstelle Airvol, Menge verdoppelt
LMP_133	Organische Phase: 2fach
LMP_134	Dispersionssaatlatex

¹⁾ Temperaturerhöhung in Anlehnung an die Polymerisation des isomeren Monomers TAIC.^[111]

Bei den Chargen LMP_121, _122, _125 und _129 wurde jeweils die Basisrezeptur des BDDMA-Polymers beibehalten und keine Reaktionskomponenten ausgetauscht. Es erfolgte lediglich eine Veränderung der Mengen einzelner Synthesekomponenten sowie die Erhöhung der Reaktionstemperatur. Die durchgeführten Syntheseanpassungen führten nicht zu einer Veränderung der Partikelform, alle Chargen bestehen, ebenso wie LMP_117, aus Partikeln mit abgeflachter Seite, was auf Agglomeration während der Polymerisation zurückzuführen ist. Die Erhöhung der Wassermenge zur Verringerung der Partikelkonzentration in der Suspension und die Erhöhung der Tensidmenge wurden ausgewählt, um die Agglomerationsneigung der wachsenden Partikel zu verringern. Augenscheinlich werden die wachsenden Polymerpartikel während des für radikalische Polymerisationen charakteristischen, schlagartig auftretenden Geleffekts (TROMMSDORFF-Effekt) auch trotz dieser Anpassungen nicht mehr ausreichend suspendiert, wodurch die Agglomeration forciert wird. Aus diesem Grund wurde für die Charge LMP_126 zwar die Poly-BDDMA-Rezeptur beibehalten, allerdings wurde die oberflächenaktive Substanz, welche die wachsenden Polymer-partikel voneinander abschirmen soll, ausgetauscht, da der Polyvinylalkohol Airvol 805 für das wachsende TAC-Vinylhexanoat-Polymer nicht geeignet erscheint. Es wurde die für DVB-EVB-Polymere bewährte Kombination aus SDS und Berol 267 ausgewählt, deren Verhältnis zueinander gleich gehalten wurde. In einer zweiten Anpassung wurde die Menge an SDS und Berol verdoppelt. Um größere Partikel zu erzeugen, erfolgte mit Charge LMP_133 die Verdopplung der organischen Phase. Mit Charge LMP_134 wurde aufgrund positiver Erfahrungen bei der Polymethacrylatsynthese der Einsatz eines Dispersionssaatlatex getestet.

Abbildung 91 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der vier Poly-TAC-Chargen.

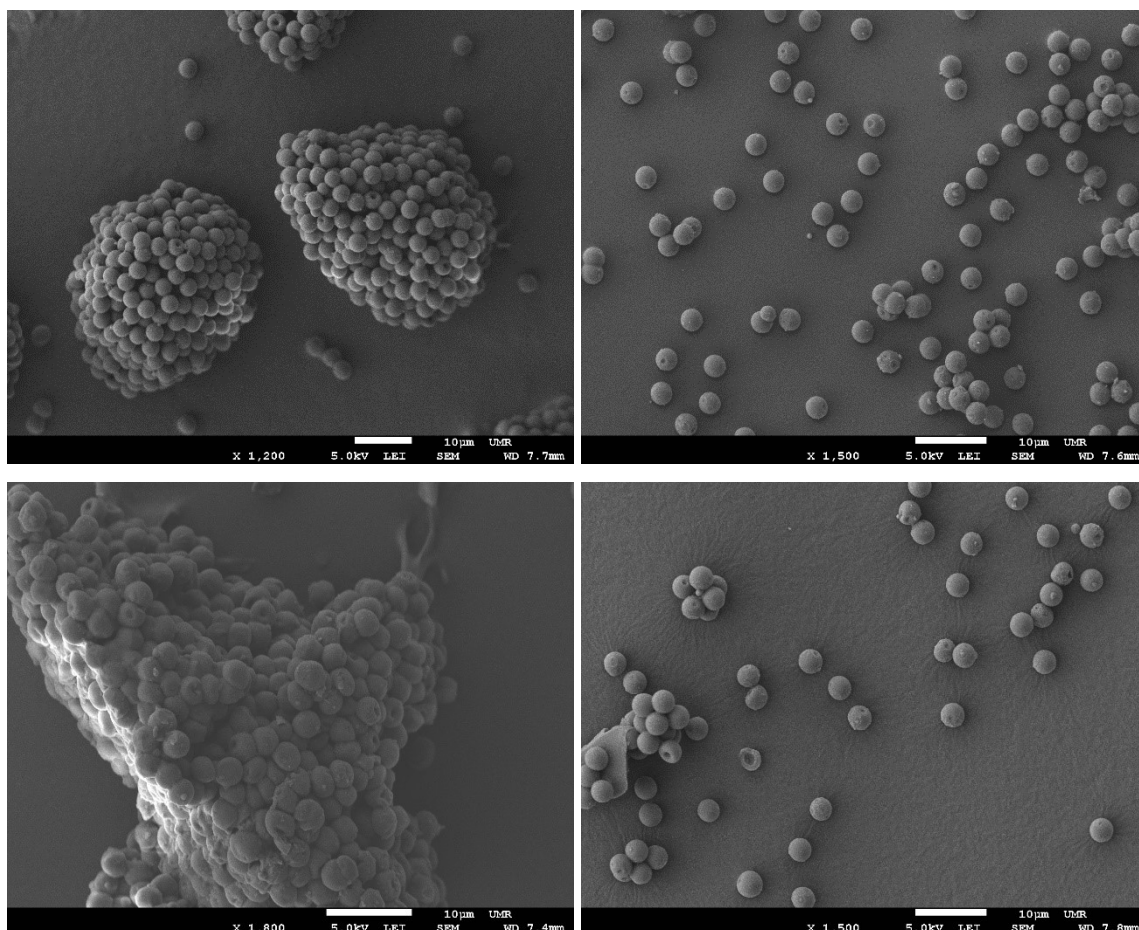


Abbildung 91: Polymere der Poly-TAC-Vinylhexanoat-Serie. Oben links: LMP_126 mit SDS und Berol 267; Oben rechts: LMP_130 mit doppelter Menge SDS und Berol 267; Unten links: LMP_133 mit doppelter Menge Tensid und organischer Phase; Unten rechts: LMP_134 mit doppelter Menge Tensid und Dispersionssaatlatex.

Der Austausch des Polyvinylalkohols Airvol 805 gegen die Kombination aus SDS und Berol 267 führt zu sphärischen Partikeln (Abbildung 91 oben links), die zum Großteil eine deutliche lochartige Fehlstelle aufweisen. Zudem enthält die Charge fast ausschließlich sehr große Agglomerate und nur wenige frei vorliegende Partikel. Die Verdopplung der Tensidmenge bei Charge LMP_130 (Abbildung 91 oben rechts) liefert die gewünschten sphärisch geformten Partikel mit geringer Anzahl an Agglomeraten. Die Tensidkombination SDS/Berol 267 ist also für die ausreichende Stabilisierung der wachsenden Polymerpartikel aus TAC und Vinylhexanoat während der Gelphase geeignet. Da die Partikel der Charge LMP_130 mit einem mittleren Partikeldurchmesser $3,15\ \mu\text{m}$ im Vergleich zum Zielwert eher klein sind, wird mit Charge LMP_133 durch die Verdopplung der organischen Phase eine Vergrößerung angestrebt. Abbildung 91 zeigt unten links, dass damit die Quellfähigkeit des Saatlatex überschritten wurde und das Reaktionssystem während der Polymerisation

kollabiert. Es entstehen ausschließlich sehr große Agglomerate. Für die Charge LMP_134 wurde der GOODWIN-Saatlatex (1,12 μm) durch einen Dispersionsaatlatex (1,27 μm) ähnlicher Größe ersetzt, da sich im Rahmen der Polymethacrylatsynthesen gezeigt hat, dass dieser Saatlatex besser für das Reaktionssystem geeignet ist. Abbildung 91 zeigt unten rechts die Aufnahme des TAC-Polymers mit Dispersionsaatlatex. In Bezug auf die Morphologie der Partikel ist keine Verbesserung gegenüber Charge LMP_130 festzustellen. Allerdings zeigt sich bei der genauen Betrachtung ein zerbrochener Partikel, welcher innen hohl ist und einen sekundären Partikel enthält. Dieses Phänomen wurde bereits bei der Charge LMP_116, die auf der DVB-EVB-Rezeptur basiert, beobachtet. Abbildung 92 zeigt die Hohlkugeln der Chargen LMP_134 und LMP_116 im Vergleich.

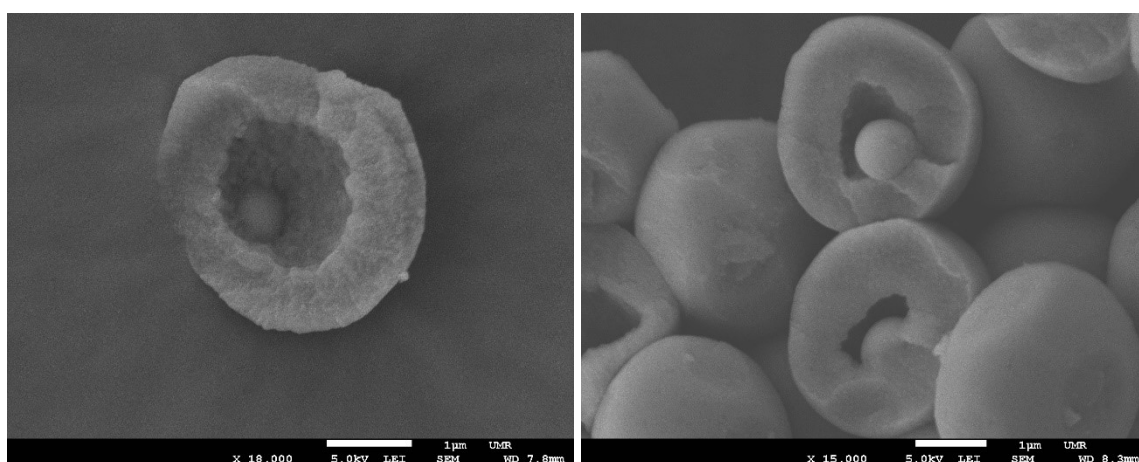


Abbildung 92: Hohlkugeln mit innenliegenden sekundären Partikeln. Links: LMP_134 (BDDMA-Rezeptur mit Butylacetat und SDS/Berol); Rechts: LMP_116 (DVB-EVB-Rezeptur).

Diese Beobachtung zeigt, dass es mitunter problematisch sein kann, das Vorliegen von Hohlkugeln anhand von REM-Aufnahmen festzumachen. Bei allen Bildern der Charge LMP_134 wurde nur ein zerbrochener Partikel festgestellt, der die Hohlkugel-Morphologie sichtbar macht. Wie bereits bei Charge LMP_117 beschrieben wurde, kann das Vorliegen von Hohlkugeln nur ausgeschlossen werden, wenn Bruchstücke vorhanden sind, die ausgefüllte Partikel zeigen. In Bezug auf Charge LMP_134 ist davon auszugehen, dass auch hier das System aus (Dispersions-)Saatlatex, Monomeren und Porogen inkompatibel ist und sich durch Phasenseparation Hohlkugeln bilden. Im Vergleich mit LMP_116 zeigt sich, dass der Wechsel des Porogens von Toluol auf Butylacetat augenscheinlich eher zu einer porösen Struktur der Kugelschale führt. Aufgrund der Vermutung, dass auch LMP_130 möglicherweise aus Hohlkugeln besteht, wird zunächst keine weitere Charakterisierung durchgeführt, da zu einem späteren Zeitpunkt erst eine Porogenvariation durchgeführt werden soll (Abschnitt 3.3.4).

3.3.3.6 1,3,5-Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion

In Abschnitt 3.3.3 wurde bereits beschrieben, dass das Monomer TAIC schon seit den 1990er Jahren zur Herstellung stationärer Phasen für die Flüssigchromatographie eingesetzt wird. Im Gegensatz zu seinem Isomer TAC (Abschnitt 3.3.3.5) weist es kein aromatisches Strukturelement auf und ist im Gegensatz zu methacrylischen Verbindungen nicht pH-labil. Aufgrund dieser Vorteile soll das Monomer im UGELSTAD-Prozess zu porösen Polymerpartikeln polymerisiert werden. Analog zu den Polymerisationen mit TAC soll durch den Einsatz des monofunktionellen Monomers Vinylhexanoat im Überschuss (TAIC zu Vinylhexanoat = 1 zu ~1,5) auch hier verhindert werden, dass die Trifunktionalität des Quervernetzers für die Entstehung von Partikeln mit eher kleinen Porendurchmessern und -volumina einhergehend mit einer sehr großen spezifischen Oberfläche sorgt. Alle Copolymerisationen von TAIC im Rahmen der vorliegenden Forschungsarbeit werden auf Basis der Poly-BDDMA-Rezeptur (vergl. Tabelle 55) durchgeführt, wobei ein Austausch des Porogens (Toluol-Linalool) stattfindet. In Anlehnung an die Arbeit von HE et al.^[111] aus dem Jahr 1996, in der TAIC in Kombination mit Vinylacetat als Monomer für die Herstellung einer chiralen stationäre Phase eingesetzt wurde, wird das Lösemittel Butylacetat als Porogen ausgewählt. Basierend auf der Partikelsynthese von HE wird TAIC zu Testzwecken zunächst mit Vinylacetat copolymerisiert, obwohl dieses Monomer aufgrund der guten Löslichkeit in Wasser (20 g/L bei 20 °C)^[285] eher ungeeignet für den UGELSTAD-Prozess erscheint. Basierend auf der Erfahrung aus der Methacrylatpolymerisation werden zusätzlich zum GOODWIN-Saatlatex auch Dispersionssaatlatices eingesetzt, sodass zwei verschiedene Polymergruppen synthetisiert werden, die in Tabelle 61 dargestellt sind.

Tabelle 61: Im Rahmen der Copolymerisation von TAIC hergestellte Polymere.

	Polymer-charge	d_p (Saatlatex) / μm	Anpassung Syntheseparameter
Polymergruppe 1 – GOODWIN-SL	LMP_081	1,12	-
	LMP_083	1,12	2fache Menge der organischen Phase
	LMP_085	1,12	3fache Menge der organischen Phase
	LMP_091	1,12	2fache Menge der organischen Phase, Ersatz Vinylacetat durch Vinylhexanoat
	LMP_123	1,12	3fache Menge der organischen Phase, Ersatz Vinylacetat durch Vinylhexanoat

Fortsetzung Tabelle 61: Im Rahmen der Copolymerisation von TAIC hergestellte Polymere.

	Polymer-charge	\overline{dp} (Saatlutex) / μm	Anpassung Syntheseparameter
Polymergruppe 2 – Dispersionssaatlutex	LMP_092	1,82	Verdopplung der organischen Phase, Ersatz Vinylacetat durch Vinylhexanoat
	LMP_124	1,26	Verdopplung der organischen Phase, Ersatz Vinylacetat durch Vinylhexanoat
	LMP_127	1,26	2,5fache Menge der organischen Phase, Ersatz Vinylacetat durch Vinylhexanoat
	LMP_128	1,27	3fache Menge der organischen Phase, Ersatz Vinylacetat durch Vinylhexanoat
	LMP_137	1,17	3,25fache Menge der organischen Phase, Ersatz Vinylacetat durch Vinylhexanoat
	LMP_138	1,17	3,5fache Menge der organischen Phase, Ersatz Vinylacetat durch Vinylhexanoat
	LMP_139	1,17	3,75fache Menge der organischen Phase, Ersatz Vinylacetat durch Vinylhexanoat
	LMP_140	1,17	4fache Menge der organischen Phase, Ersatz Vinylacetat durch Vinylhexanoat
	LMP_165	1,17	3,75fache Menge der organischen Phase, Ersatz Vinylacetat durch Vinylhexanoat, TAIC:Vinylhexanoat = 1:1
	LMP_166	1,17	3,75fache Menge der organischen Phase, Ersatz Vinylacetat durch Vinylhexanoat, TAIC:Vinylhexanoat = 1:1,3
	LMP_187	1,17	3,75fache Menge der organischen Phase, Ersatz Vinylacetat durch Vinylhexanoat, T=70 °C
	LMP_188	1,17	3,75fache Menge der organischen Phase, Ersatz Vinylacetat durch Vinylhexanoat, T=70 °C, VQE verdoppelt
	LMP_191	1,17	3,75fache Menge der organischen Phase, Ersatz Vinylacetat durch Vinylhexanoat, AIBN als Initiator, T=70 °C
	LMP_192	1,17	3,75fache Menge der organischen Phase, Ersatz Vinylacetat durch Vinylhexanoat, AIBN als Initiator, T=70 °C, VQE verdoppelt

Im ersten Syntheseansatz der Polymergruppe 1 wurde TAIC mit dem eher gut wasserlöslichen Monomer Vinylacetat (LMP_081, _083 und _085) unter Verwendung eines GOODWIN-SL ($d_p=1,12\text{ }\mu\text{m}$) copolymerisiert, wobei die Menge der organischen Phase schrittweise erhöht wurde. Alle drei Polymerisationen waren in dem Sinne erfolgreich, dass Polymerpartikel erhalten wurden. Die Erhöhung der Menge an organischer Phase führte, wie erwartet, zu größeren Partikeldurchmessern ($2,68\text{ }\mu\text{m} \rightarrow 3,15\text{ }\mu\text{m} \rightarrow 3,36\text{ }\mu\text{m}$). Bei keiner der drei Chargen wurde ein Umsatz von 100% beobachtet, mit der Steigerung der Menge an organischer Phase sank die Ausbeute an Polymer ($72\% \rightarrow 59\% \rightarrow 48\%$). Die geringe Ausbeute ist zum Teil durch ein Überschreiten der Quellfähigkeit des Saatlatex zu erklären, jedoch spielt auch die Wasserlöslichkeit von Vinylacetat eine Rolle. Ein Teil des Monomers wird in der Wasserphase verbleiben, wodurch weniger Monomer für die Copolymerisation im Latextröpfchen zur Verfügung steht und die Ausbeute sinkt. Neben der zu niedrigen Ausbeute zeigen auch die CHN-Daten, dass Vinylacetat ungeeignet für das vorliegende Reaktionssystem ist. Alle drei Chargen weisen einen höheren Stickstoffanteil auf als rechnerisch erwartet, was bedeutet, dass TAIC zu einem höheren Anteil im Polymer vorhanden ist, als es eingesetzt wurde. Aufgrund dieser Ergebnisse wird die Copolymerisation von TAIC mit Vinylacetat nicht weiter untersucht und es erfolgt der Austausch des Acetats gegen Vinylhexanoat.

Im zweiten Syntheseansatz erfolgte die Copolymerisation von TAIC mit Vinylhexanoat mit doppelter und dreifacher Menge der organischen Phase, um die gewünschte Zielpartikelgröße zu erreichen (LMP_091 und _123). Beide Polymerisationen führten zu Polymerpartikeln, die augenscheinlich eine Porosität besitzen. Mit Charge LMP_091 wurden sphärische Partikel mit einem eher kleinen Partikeldurchmesser von $3,65\text{ }\mu\text{m}$ erhalten und es liegen zahlreiche große Agglomerate vor. Die Verdreifachung der organischen Phase führt nicht zu einer Steigerung der Partikelgröße (LMP_123, $d_p=3,67\text{ }\mu\text{m}$). Zudem besteht diese Charge hauptsächlich aus seitlich abgeflachten Partikeln, was auf eine verstärkte Neigung zur Zusammenlagerung zweier Partikel während der Polymerisation hindeutet, und sekundären Partikeln. Die Quellfähigkeit des Saatlatex wurde also überschritten, was auch an der geringen Ausbeute von etwa 55% erkennbar ist. Anhand dieser Beobachtungen wird klar, dass mit dem genutzten Reaktionssystem keine Vergrößerung der Partikel mehr möglich ist. Anhand der Ausbeute und der CHN-Daten von Charge LMP_091, die bisher qualitativ am hochwertigsten in Bezug auf die Partikelmorphologie erscheint, lässt sich zudem zeigen, dass der Austausch von Vinylacetat durch das Hexanoat erfolgreich war. Die Ausbeute liegt bei 90% und die Abweichung des Stickstoffanteils zwischen Soll- (8,80%) und Ist-Wert (9,58%) liegt lediglich bei 0,78%.

Da es unter Verwendung des GOODWIN-Saatlatex nicht möglich war, TAIC-Vinylhexanoat-Partikel mit der angestrebten Größe herzustellen, wird mit der Synthese von Polymergruppe 2 der Einsatz von Dispersionssaatlatices unterschiedlicher Größen untersucht. Eingesetzt werden die Latices LMSL_005 (1,87 μm), LMSL_003 (1,26 μm), LMSL_004 (1,27 μm) und LMSL_012 (1,17 μm) (vergl. Tabelle 61).

Die Polymerisation mit dem Saatlatex LMSL_005, der für das BDDMA-Polymer mit der höchsten Qualität eingesetzt und daher als vielversprechend eingeschätzt wurde, liefert Poly-TAIC-Vinylhexanoat-Partikel mit einem sehr großen mittleren Partikeldurchmesser (6,17 μm). Da dieser stark vom Zielwert ($d_p=4 - 4,5 \mu\text{m}$) abweicht, ist die Polymerisation mit LMSL_005 nicht sinnvoll, weshalb die nachfolgenden Chargen unter Verwendung kleinerer Latices hergestellt werden. Mit den Chargen LMP_124, _127, _128 sowie _137 bis _140 wird die zugegebene Menge an organischer Phase sukzessive gesteigert, um die gewünschte Partikelgröße zu erzielen (vergl. Tabelle 61). Die Verwendung der 3,75fachen Menge an organischer Phase führt schlussendlich zu einem mittleren Partikeldurchmesser in der angestrebten Größenordnung ($d_p=4,13 \mu\text{m}$) bei einer, anhand der REM-Aufnahmen beurteilten, guten Qualität der Charge. Ab der vierfachen Menge an organischer Phase sinkt die Qualität der Partikel wieder, es sind große Agglomerate vorhanden und der Großteil der frei vorliegenden Partikel weist deutliche Druckstellen auf, welche auf zeitweise Agglomeration während der Polymerisation zurückführbar sind. Alle weiteren Synthesenanpassungen werden daher auf Basis der Charge LMP_139 mit 3,75facher Menge an organischer Phase durchgeführt. Die hergestellten Partikel sind in Abbildung 93 dargestellt.

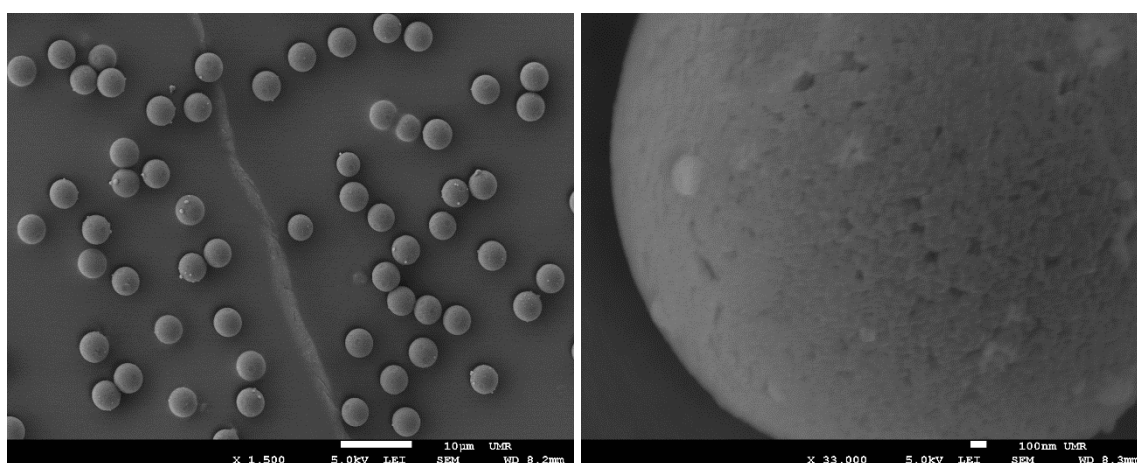


Abbildung 93: REM-Aufnahmen der Poly-TAC-Vinylhexanoat-Charge LMP_139.

Es liegt eine Charge mit geringer Agglomeration und einer geringen Anzahl an sekundären Partikeln vor. Die Nahaufnahme zeigt, dass eine äußerlich erkennbare Porosität gegeben ist.

Im Hinblick auf die Morphologie der Partikel und die Güte der Charge (Sekundärpartikel, Agglomerate) genügt LMP_139 den gestellten Anforderungen. Allerdings liegt die Ausbeute in Bezug auf die eingesetzten Monomere bei lediglich 53% und die Abweichung zwischen Soll- und Ist-Wert des Stickstoffanteils bei rund 3%. Diese Beobachtungen zeigen, dass kein vollständiger Umsatz stattgefunden hat und das Monomer TAIC zu einem größeren Anteil einpolymerisiert wurde als Vinylhexanoat. Basierend auf der Rezeptur von LMP_139 werden deshalb weitere Anpassungen der Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die Veränderung des Verhältnisses von Quervernetzer zu Vinylhexanoat bei den Chargen LMP_165 sowie _166 zur Erzeugung von unterschiedlich stark quervernetzten Partikeln wird nicht weiterverfolgt, da diese Chargen im Gegensatz zu LMP_139 eine erhöhte Anzahl an Druckstellen und Bruchstücken enthalten. Um die Anzahl der Initiatorradikale in der Reaktionssuspension zu erhöhen und damit den Umsatz der Monomere zu steigern, wird die Reaktionstemperatur auf 70 °C erhöht (LMP_187). Um zusätzlich die Monomerdiffusion in den vorgequollenen Saatlatex zu erleichtern und damit ebenfalls den Umsatz zu erhöhen, wird das Volumen an VQE verdoppelt (LMP_188). Diese beiden Veränderungen werden auch bei den Chargen LMP_191 und _192 durchgeführt, wobei zudem in Anlehnung an HE^[11] der Initiator Perkadox SE8 durch AIBN ausgetauscht wird. Unter Verwendung des neuen Initiators entstehen lediglich sehr große Agglomerate, sodass ein Austausch nicht sinnvoll erscheint.

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zur gewünschten Verbesserung des Umsatzes. Bei Charge LMP_187 liegt der Umsatz bei ~85%, bei Charge LMP_188 bei ~101%, wobei die Masse des eingesetzten Saatlatex nicht berücksichtigt wurde. Auch die Verdopplung des Volumens an VQE führt somit zur erwarteten Steigerung des Monomerumsatzes. Zudem zeigen die Daten der Elementaranalytik in Tabelle 62, dass die Soll- und Ist-Werte der einzelnen Elemente nun besser (LMP_187), bzw. sehr gut (LMP_188) übereinstimmen. Die Abweichung von ~1% beim Stickstoffanteil der Charge _187 zeigt, dass hier ein zu hoher Anteil an Quervernetzer einpolymerisiert wurde, was zu der geringeren Ausbeute von 85% passt.

Tabelle 62: Vergleich der Elementzusammensetzung (berechnet und gemessen).

Polymer-charge	C / % (ber.)	H / % (ber.)	O / % (ber.)	N / % (ber.)	C / % (gem.)	H / % (gem.)	O / % (gem.)	N / % (gem.)
LMP_187	62,49	7,91	20,81	8,78	61,57	7,63	21,26	9,95
LMP_188	62,48	7,91	20,81	8,80	62,20	7,95	21,18	8,61

Der mittlere Partikeldurchmesser von LMP_187 liegt bei $4,99\ \mu\text{m}$, der von LMP_188 bei $5,30\ \mu\text{m}$. Die erzielten Partikelgrößen gehen also mit den höheren Polymerisationsumsätzen und auch mit den CHN-Daten einher. Die Kombination aus Ausbeute, Elementaranalytik und Bestimmung der Partikelgröße verdeutlicht, dass die durchgeführten Synthesenanpassungen erfolgreich waren. Abbildung 94 zeigt die REM-Aufnahmen beider Polymerchargen.

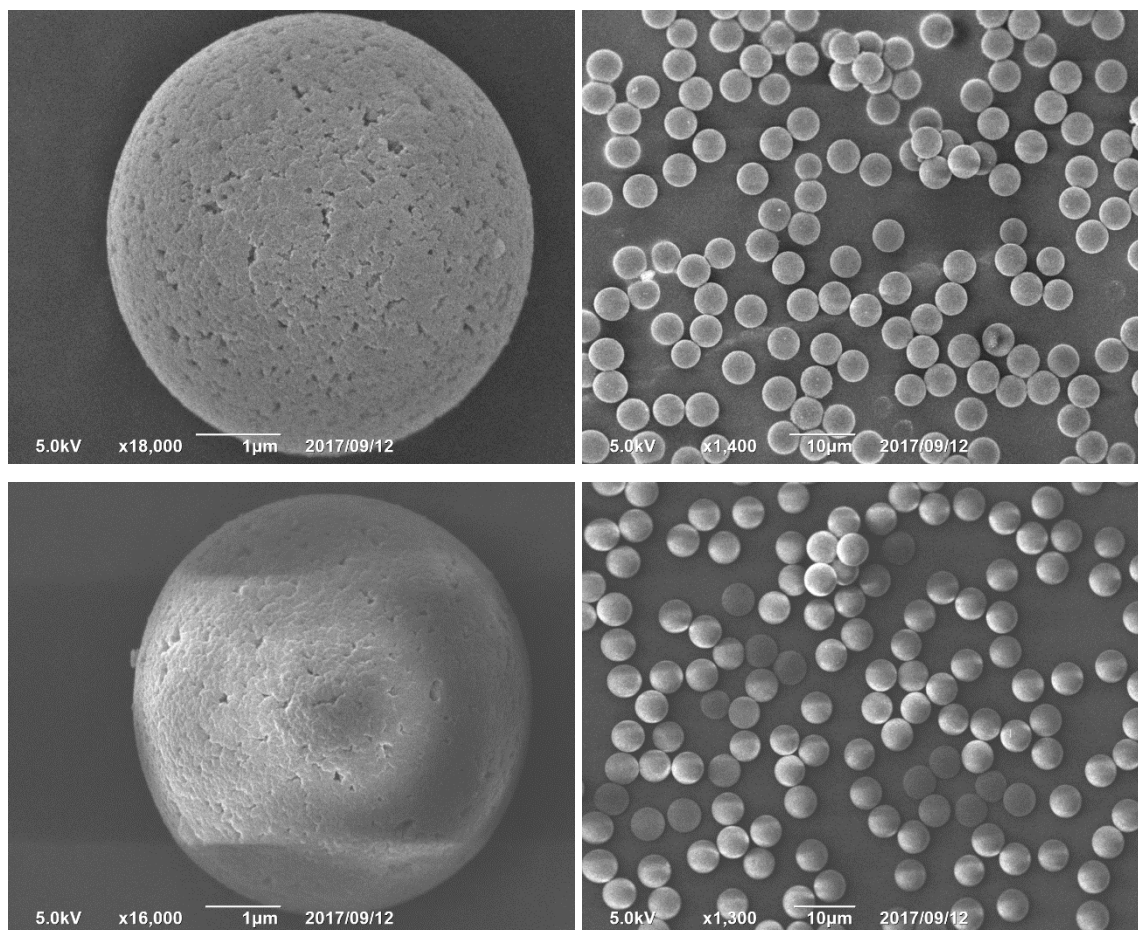


Abbildung 94: REM-Aufnahmen der optimierten TAIC-Vinylhexanoat-Copolymere auf Basis der Charge LMP_139. Oben: Nah- und Übersichtsaufnahme von LMP_187 mit $d_p=4,99\ \mu\text{m}$ ($T=70\ ^\circ\text{C}$). Unten: Nah- und Übersichtsaufnahme von LMP_188 mit $d_p=5,30\ \mu\text{m}$ ($T=70\ ^\circ\text{C}$, Verdopplung VQE).

Anhand der Nahaufnahmen beider Polymere wird ersichtlich, dass eine Porosität an der Oberfläche der Partikel erkennbar ist. Zudem sind die erhaltenen Partikel sphärisch geformt und beide Chargen weisen eine sehr gute Polydispersität auf (LMP_187: 1,004; LMP_188: 1,003). Auch wenn die erzielten Werte von d_p leicht (LMP_187), bzw. deutlich (LMP_188) über dem Zielwert liegen, sollen die weiteren Schritte der chromatographischen Charakterisierung und der Modifikation aufgrund der guten Qualität in Bezug auf Morphologie und Agglomeration mit diesen beiden TAIC-Vinylhexanoat-Copolymeren durchgeführt werden.

Tabelle 63 zeigt die mittels iSEC bestimmten Porositätskenndaten der Chargen LMP_187 und _188 im Vergleich zu Poly-DVB-EVB (LMP_006) und Poly-BDDMA (LMP_066).

Tabelle 63: Porositätskenndaten der TAIC-Vinylhexanoat-Copolymere.

Polymer-charge	Partikelgröße d_p / μm	PDI	A_s / m^2/g	$V_{P,S}$ / mL/g	ϕ_{50} / \AA	Mesoporen / %
LMP_187	4,99	1,004	1113	0,75	27	42,5
LMP_188	5,30	1,003	910	0,55	24	38,4
LMP_006	4,33	1,008	1101	1,29	47	56,5
LMP_066	5,36	1,003	1022	0,90	36	42,1

Beide Chargen weisen, wie bereits anhand der REM-Aufnahmen anzunehmen war, eine poröse Struktur auf. Alle Kenndaten des Polymers LMP_188, welches mit der doppelten Menge VQE hergestellt wurde und dadurch auf einen Umsatz von 100% kommt, sind kleiner als die Werte von LMP_187. Dies ist dadurch erklärbar, dass eine größere Menge Monomer umgesetzt wurde, wodurch die Verzweigungen innerhalb der Partikel, einhergehend mit der Entstehung kleinerer Porenvolumina und -durchmesser, ansteigen. Die spezifische Oberfläche liegt bei der Charge LMP_188 genau im Zielbereich, bei LMP_187 etwas unterhalb des gewünschten Wertes. Die Werte von $V_{P,S}$ und ϕ_{50} sowie der Mesoporenanteil sind bei den TAIC-Vinylhexanoat-Polymeren kleiner als bei Poly-DVB-EVB und auch kleiner als bei Poly-BDDMA. Anhand der ermittelten Porositätseigenschaften wird deutlich, dass die hergestellten Partikel prinzipiell für die chromatographische Anwendung geeignet sein sollten.

Um festzustellen, ob eine Funktionalisierung der TAIC-Vinylhexanoat-Copolymere mit der Pfropfpolymerisation nach KALTZ, für welche Doppelbindungen auf der Polymeroberfläche Voraussetzung sind, möglich ist, werden die Daten der IR-Analytik herangezogen. In Abbildung 95 sind die IR-Spektren beider Chargen dargestellt. Zwischen den beiden Polymeren sind keine signifikanten Unterschiede in den Spektren erkennbar. Die Bande bei 765 cm^{-1} ist charakteristisch für den Isotriazin-Ring^{[108][284]}, während die Bande bei 1684 cm^{-1} auf die Carbonylgruppe von TAIC zurückzuführen ist.^{[108][286]} Die Banden bei 933 cm^{-1} und 992 cm^{-1} stellen Schwingungen der vinylischen Substituenten am Ring dar^[247], während die Signale bei 1244 cm^{-1} und 1732 cm^{-1} Charakteristika der Esterbindung^[247] des Vinylhexanoats sind.

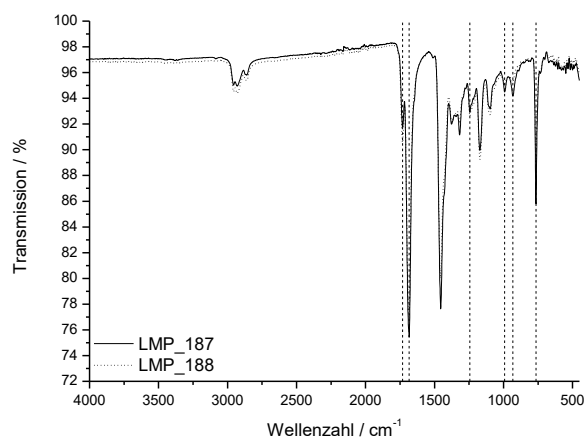


Abbildung 95: ATR-IR-Spektren der TAIC-Vinylhexanoat-Copolymere LMP_187 und _188.

Die IR-Analytik zeigt somit zum einen, dass nicht umgesetzte Doppelbindungen im Polymer vorhanden sind und zum anderen, dass beide Monomere an der Polymerisation teilgenommen haben. Aufgrund der vorliegenden Doppelbindungen wird die Funktionalisierung mittels Pfropfpolymerisation eingesetzt, um eine Vergleichbarkeit zu den Polymethacrylatchargen zu gewährleisten. Anstelle des hydrophoben BPO wird der hydrophilere Initiator KPS eingesetzt.

Abbildung 96 zeigt die funktionalisierten TAIC-Austauscher, die für die Trennung der sieben Standardanionen eingesetzt wurden.

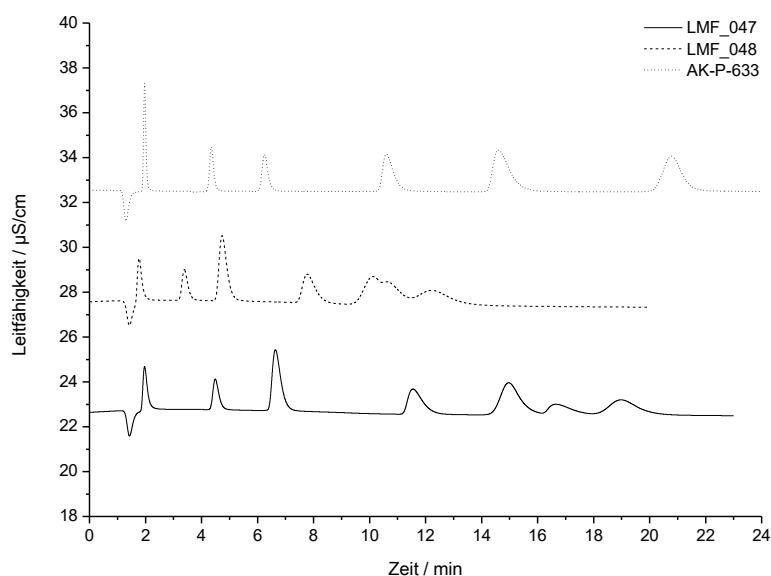


Abbildung 96: Chromatogramme der TAIC-Austauscher. Säule: 100 x 4 mm; Temperatur: 45 °C;
Fluss: 0,8 mL/min. Eluent: AK-P-633: 3,75 mmol Na₂CO₃ + 7,5 mmol NaHCO₃,
LMF_047/LMF_048: 7,5 mmol Na₂CO₃ + 0,75 mmol NaOH.

Die IC-Messungen zeigen, dass die Funktionalisierung mit der Pfropfpolymerisation nach Kaltz erfolgreich auf die TAIC-Polymere angewendet werden kann.

Alle drei Austauscher trennen die sieben Standardanionen unter Einschränkungen auf. Bei Charge LMF_048 tritt eine Coelution von Nitrat und Sulfat auf, während bei AK-P-633 die Peaks von Nitrat und Phosphat nicht aufgelöst werden. Auf allen drei Austauschersäulen zeigen die später eluierenden Analyten deutlich verbreiterte Peakformen. Trotz dieser Einschränkungen zeigen die funktionalisierten TAIC-Polymere Potential für den Einsatz in der Ionenchromatographie.

Tabelle 64 zeigt die Selektivitätskoeffizienten aus der IC- und HPLC-Anwendung im Vergleich zu weiteren pfpfropfpolymerisierten Austauschern und zu einer kommerziellen Säule.

Tabelle 64: Selektivitätskoeffizienten der TAIC-Vinylhexanoat-Copolymere aus IC und HPLC.

Charge	Polymer	O / %	As / m ² /g	Austauscher	α (BrO ₃ ⁻ /Cl ⁻)	α (Tol/Acetop.)
LMP_139	TAIC-V	20,71	-	AK-P-633	1,26	nicht messbar
LMP_187	TAIC-V	21,26	1113	LMF_047	1,44	2,32
LMP_188	TAIC-V	21,18	910	LMF_048	1,33	2,57
KFP-2013-10	DVB-EVB			AK-P-113	1,49	2,60
LMP_066	BDDMA			AK-P-410	1,06	2,13
ASupp 5	Polyvinylalk.				0,85	

Die Betrachtung der Selektivitätseigenschaften zeigt, dass die hergestellten TAIC-Austauscher nicht wesentlich hydrophiler als das Standardpolymer sind und weniger hydrophil als Poly-BDDMA, weshalb zu einem späteren Zeitpunkt die Modifikation der Polymere zur Steigerung der Hydrophilie angestrebt wird (vergl. Abschnitt 3.3.5).

3.3.4 Variation des Porogens für die (Co-)Polymerisation von TAC

Basierend auf den Synthesergebnissen aus Abschnitt 3.3.3.5 soll anhand der Rezeptur der Charge LMP_130, bei der Butylacetat als Porogen eingesetzt und Airvol 805 durch die doppelte Menge SDS und Berol 267 ersetzt wurde, eine Variation des Porogens durchgeführt werden. Abbildung 97 zeigt die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Polymerpartikel.

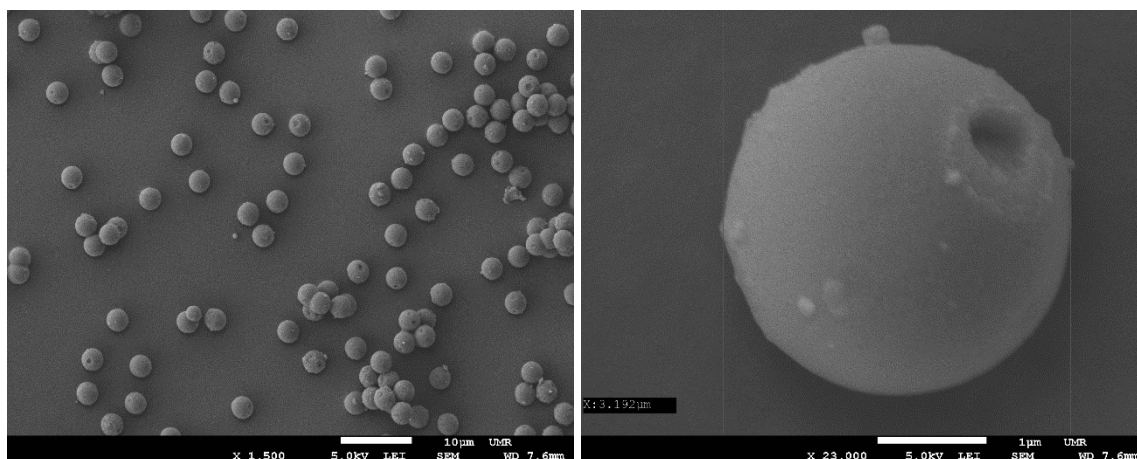


Abbildung 97: Übersichts- und Nahaufnahme des TAC-Vinylhexanoat-Polymers LMP_130.

Aufgrund der sichtbaren lochartigen Fehlstellen und weil nicht ausgeschlossen werden kann, dass Hohlkugeln vorliegen, soll ein geeigneteres Porogen oder Porogengemisch als das bisher eingesetzte Butylacetat gefunden werden. Zudem ist, im Gegensatz zu Poly-BDDMA, Poly-DVB-EVB, Poly-GDMA und Poly-TAC-Vinylhexanoat, keine anhand der REM-Aufnahmen sichtbare Porosität zu beobachten, was laut SCHÜTZE^[13] möglicherweise ein Nachteil für den chromatographischen Einsatz ist. Die eingesetzten Lösemittel sind mit ihren Löslicheitseigenschaften in Tabelle 54 dargestellt. Tabelle 65 zeigt die Chargen der Porogenvariation.

Tabelle 65: Chargen der Porogenvariation für die Copolymerisation von TAC.

Polymer-charge	Porogen 1	Porogen 2	Chargenmorphologie
LMP_135	25% Toluol	75% Butylacetat	z. T. Hohlkugeln
LMP_136	50% Toluol	50% Butylacetat	glatte Partikel, wahrscheinlich z. T. Hohlkugeln
LMP_141	75% Toluol	25% Butylacetat	agglomeriert, doppelt mit Druckstelle, z. T. wahrscheinlich Hohlkugeln
LMP_142	100% Toluol	-	agglomeriert, doppelt mit Druckstelle, z. T. wahrscheinlich Hohlkugeln

Fortsetzung Tabelle 65:

LMP_147	25% Toluol	75% 2-Ethylhexansäure	Hohlkugeln / tiefe Lochfehlstellen
LMP_148	50% Toluol	50% 2-Ethylhexansäure	Hohlkugeln / tiefe Lochfehlstellen
LMP_149	15% Toluol	85% 2-Ethylhexansäure	Hohlkugeln / tiefe Lochfehlstellen
LMP_150		100% 2-Ethylhexansäure	Hohlkugeln / tiefe Lochfehlstellen
LMP_151		100% Hexansäure	tiefe Lochfehlstellen
LMP_152		100% 1-Heptanol	tiefe Lochfehlstellen
LMP_153		100% Dimethylmalonat	Druckstellen von Agglomeraten
LMP_154	50% Toluol	50% 1-Heptanol	tiefe Lochfehlstellen
LMP_155	50% Toluol	50% Hexansäure	tiefe Lochfehlstellen
LMP_156	50% Toluol	50% Dimethylmalonat	glatte, sphärische Partikel, evtl. Hohlkugeln, kleine Lochfehler
LMP_161		100% Cyclohexanol	tiefe Lochfehlstellen
LMP_162		100% 1-Pentanol	viele Agglomerate, Druckstellen
LMP_163		100% Cyclopentanol	viele Agglomerate, wahrscheinlich Hohlkugeln
LMP_164		100% 2-Ethyl-1-butanol	tiefe Lochfehlstellen
LMP_169		100% Methylbenzoat	viele Agglomerate, Druckstellen
LMP_170		100% Methylsalicylat	viele Agglomerate, Druckstellen
LMP_171		100% Dimethylphthalat	viele Agglomerate, Druckstellen
LMP_172		100% Isopentanol	tiefe Lochfehlstellen
LMP_175	25% Toluol	75% Dimethylmalonat	viele Agglomerate, Druckstellen
LMP_176	75% Toluol	25% Dimethylmalonat	glatte, sphärische Partikel, evtl. Hohlkugeln

Die ausgewählten Lösemittel weisen Löslichkeitsparameter in einem Bereich von $20,5 \text{ MPa}^{1/2}$ (Isopentanol) bis $23,9 \text{ MPa}^{1/2}$ (Hexansäure) auf und liegen damit deutlich näher am Monomer TAC ($23,2 \text{ MPa}^{1/2}$) als Butylacetat und Toluol, die bisher eingesetzt wurden. Lediglich Linalool, welches allerdings nur als Mischung mit Toluol verwendet wurde, weist mit $20,5 \text{ MPa}^{1/2}$ einen ähnlichen Wert auf. Dimethylmalonat scheint mit der höchsten Wasserlöslichkeit von $\sim 140 \text{ g/L}$ für den UGELSTAD-Prozess am wenigsten geeignet zu sein, allerdings liegt der Wert des Löslichkeitsparameters mit $22,5 \text{ MPa}^{1/2}$ sehr dicht an dem des Monomers, sodass die Nutzbarkeit dieses Lösemittels trotzdem untersucht werden soll. Alle ausge-

wählten Lösemittel stellen einen Kompromiss zwischen Wasserlöslichkeit und Kompatibilität mit dem Monomer und dem wachsenden Polymer dar. Laut RUSLI et al. liegt der Löslichkeitsparameter des polymerisierten TAC bei $30,78 \text{ MPa}^{1/2}$ ^[287], was vermuten lässt, dass alle ausgewählten Lösemittel möglicherweise als Nonsolvent fungieren. Die Auswahl von Lösemitteln mit ähnlichen großen Werten von δ muss jedoch verworfen werden, da die Wasserlöslichkeit noch größer ist, als bei Dimethylmalonat, wodurch ein erfolgreicher Einsatz im UGELSTAD-Prozess immer unwahrscheinlicher wird. Als Beispiele sind hier Methanol ($29,6 \text{ MPa}^{1/2}$, unbegrenzt mischbar)^{[222][288]} und γ -Butyrolactam ($30,1 \text{ MPa}^{1/2}$, löslich)^{[222][289]} zu nennen.

Im Rahmen der Chargen LMP_130, _135, _136, _141 und _142 wurden Gemische aus Toluol und Butylacetat getestet. Anhand von REM-Aufnahmen zeigten sich zum Teil Hohlkugeln, was die Annahme aus Abschnitt 3.3.3.5 stützt, dass es sich bereits bei Charge LMP_130 um Hohlkugeln handelt. Butylacetat und Toluol mit kleinsten Werten von δ sind somit, wie erwartet, inkompatibel mit dem Reaktionssystem. Ein Großteil der weiteren eingesetzten Lösemittel führt zu Chargen, die hauptsächlich Agglomerate und freie Partikel mit durch die Agglomeration hervorgerufenen Druckstellen enthalten. Dies ist bei Dimethylphthalat, Cyclopentanol, 1-Pentanol, Methylbenzoat, Methylsalicylat und Dimethylmalonat der Fall, wobei die Charge mit dem letztgenannten Lösemittel keine Agglomerate, sondern nur freie Partikel mit Druckstellen aufweist. Die restlichen Lösemittel (1-Heptanol, Cyclohexanol, 2-Ethyl-1-butanol und Isopentanol) liefern Partikel mit tiefen Lochfehlstellen, was auf einen vollständigen Ausschluss des Saatlatex während der Polymerisation hindeutet. Wie vorab anhand der Löslichkeitsparameter vermutet wurde, ist keines der ausgewählten Lösemittel gut oder sehr gut mit dem wachsenden TAC-Polymer kompatibel. Aufgrund der schlechten Qualität der Chargen in Bezug auf die Morphologie und die Agglomerationsneigung werden alle Lösemittel außer Dimethylmalonat verworfen.

Unter Verwendung von Dimethylmalonat werden drei Mischungen mit Toluol getestet (50/50, 75/25 und 25/75), um die Löslichkeit des Porogengemischs in Wasser herabzusetzen und damit eine höhere Kompatibilität mit den restlichen Synthesekomponenten hervorzurufen. Beim Ansetzen des Gemischs ist eine vollständige Löslichkeit beider Porogene ineinander gegeben. Ab einem Toluolanteil von 50% (LMP_156) liefert das Porogengemisch glatte, sphärische Partikel mit kleinen Lochfehlstellen, weshalb nicht auszuschließen ist, dass es sich hier ebenfalls um Hohlkugeln handelt. LMP_176 mit 75% Toluol und 25% Dimethylmalonat weist Partikel ähnlicher Morphologie auf. Abbildung 98 zeigt REM-Aufnahmen der Partikel.

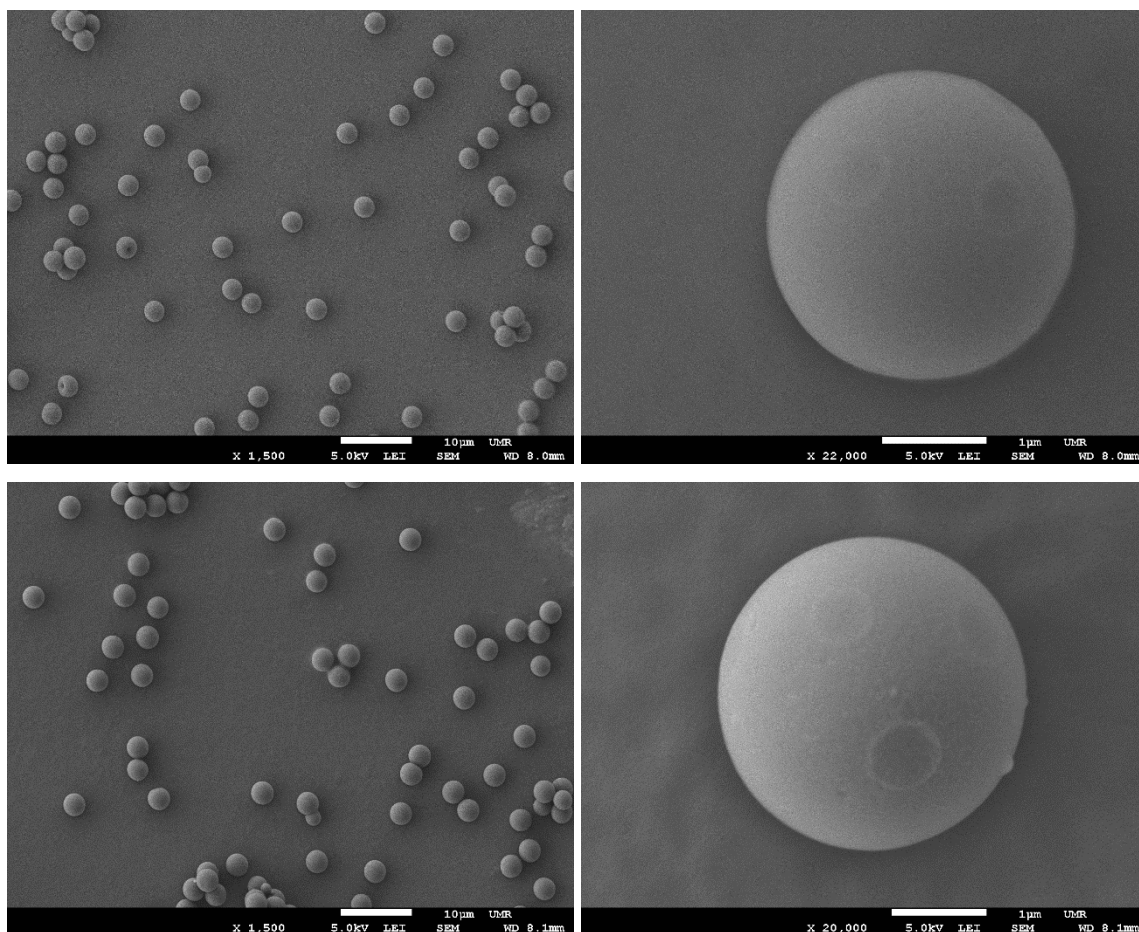


Abbildung 98: REM-Aufnahmen der optimierten TAC-Vinylhexanoat-Copolymere auf Basis der Charge LMP_130. Oben: Übersichts- und Nahaufnahme von LMP_156 mit 50% Dimethylmalonat und 50% Toluol. Unten: Übersichts- und Nahaufnahme von LMP_176 mit 25% Dimethylmalonat und 75% Toluol.

Beide Chargen bestehen aus kleinen Partikeln mit mittleren Durchmessern von 2,99 μm (LMP_156) und 3,19 μm (LMP_176) und sind damit weit vom Zielwert ($d_p=4 - 4,5 \mu\text{m}$) entfernt. Die Ausbeuten liegen lediglich bei 54% (LMP_156) und 65% (LMP_176). Zudem zeigen die Daten der Elementaranalytik in Tabelle 66, dass der Quervernetzer TAC zu einem geringeren Anteil im Polymer vorhanden ist, als er eingesetzt wurde (Abweichung %N: $\sim 2,4\%$).

Tabelle 66: Vergleich der Elementzusammensetzung (berechnet und gemessen).

Polymer-charge	C / % (ber.)	H / % (ber.)	O / % (ber.)	N / % (ber.)	C / % (gem.)	H / % (gem.)	O / % (gem.)	N / % (gem.)
LMP_156	62,49	7,91	20,81	8,78	61,45	7,33	20,36	11,16
LMP_176	62,47	7,91	20,81	8,82	61,60	7,28	19,95	11,26

Die weitere Charakterisierung erfolgt lediglich anhand Charge LMP_176. Um zu überprüfen, ob eine Pfropfpolymerisation an noch vorhandenen Doppelbindungen durchführbar ist, werden erneut die IR-Daten herangezogen. Abbildung 99 zeigt das Spektrum von LMP_176.

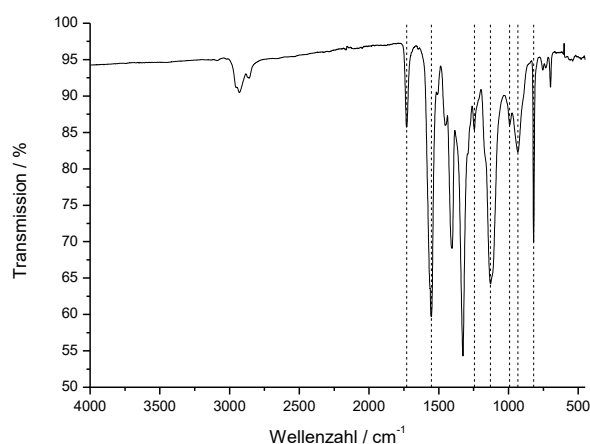


Abbildung 99: ATR-IR-Spektrum des TAC-Vinylhexanoat-Copolymers LMP_176.

Die IR-Analytik bestätigt, dass beide Monomere zumindest teilweise an der Polymerisation teilgenommen haben. Die Bande bei 820 cm^{-1} ist charakteristisch für den Triazin-Ring^[283], während die Banden bei 1553 cm^{-1} und 1130 cm^{-1} auf die C=N- sowie die C-N-Schwingungen zurückzuführen sind.^[280] Die Banden bei 932 cm^{-1} und 992 cm^{-1} stellen Schwingungen der vinylischen Substituenten dar^{[247][283]}, während die Signale bei 1245 cm^{-1} und 1730 cm^{-1} Charakteristika der Esterbindung des Vinylhexanoats^[247] sind.

Trotz der augenscheinlich im Copolymer vorhandenen vinylischen Doppelbindungen führt die Funktionalisierung mittels der radikalischen Pfropfpolymerisation nach KALTZ nicht zu einem Anionenaustauscher. Alle sieben Standardanionen eluieren mit dem Totvolumen. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zur erfolgreichen Funktionalisierung des isomeren Copolymers auf Basis von TAIC. Möglicherweise ist die Zugänglichkeit der TAC-Doppelbindungen für die Reaktanden während der Funktionalisierung gehindert. Aufgrund einer Unverträglichkeit des Polymers mit THF ist die spezifische Oberfläche von LMP_176 nicht mittels iSEC bestimmbar. Die ersatzweise herangezogene BET-Methode ergibt eine Oberfläche von $8\text{ m}^2/\text{g}$ (PDVB-EVB: $608\text{ m}^2/\text{g}$), was erklärt, warum keine Funktionalisierung möglich ist. Da die Partikel trotz umfangreicher Porogenvariation augenscheinlich keinerlei Porosität aufweisen, wird die Strategie der Synthese von Poly-TAC-Vinylhexanoat-Partikeln nicht weiterverfolgt.

Zwischenfazit

Der Grad der Quervernetzung im hergestellten TAC-Vinylhexanoat-Copolymer ist so hoch, dass völlig unporöse Partikel mit eher kleinen Durchmessern ($\sim 3 \mu\text{m}$) vorliegen. Ein mögliches Anwendungsgebiet für derartige Polymerpartikel ist die Herstellung sogenannter *Core-Shell*-Materialien (vergl. Abschnitt 2.4.1). Durch den Einsatz geeigneter Beschichtungsreaktionen analog der Methoden von BAI könnten die TAC-Polymere als *Core* eingesetzt werden und mit einer *Shell* aus unterschiedlich funktionellen Polymeren (bspw. mit Hydroxy-, Ester-, Amid- oder Cyanogruppen) versehen werden.^{[290][291]} Eine poröse Polymerschicht mit funktionellen Gruppen ermöglicht dann im Anschluss die Umsetzung zu Anionenaustauschern.

Die Beobachtungen während der Porogenvariation für das Monomer TAC und während der Synthese von TAIC-Polymeren im Rahmen dieser Arbeit zeigen, dass eine Zusammenstellung des UGELSTAD-Reaktionssystem nur anhand der Löslichkeitsparameter nicht ohne weiteres möglich ist und dass auch Kombinationen aus voneinander abweichenden Monomeren und Porogenen zu porösen Partikeln führen können. So liegt der Wert von δ für Butylacetat bei $17,4 \text{ MPa}^{1/2}$ und für TAIC bei $29,2 \text{ MPa}^{1/2}$, was unter der Annahme, dass Poly-TAIC mindestens einen gleichhohen Wert aufweist wie das monomere TAIC, zu einem $\Delta\delta$ von $11,8 \text{ MPa}^{1/2}$ führt. Somit ist das eingesetzte Porogen als Nonsolvent zu klassifizieren (Abschnitte 3.2.1 und 2.8.1)^[217] und müsste daher zu kleinen spezifischen Oberflächen führen. Entgegen dieser Klassifizierung werden trotz der Verwendung des Nonsolvents Butylacetat hochporöse Partikel mit großen spezifischen Oberflächen erhalten (vergl. Tabelle 63). Dagegen weist das für das TAC-Polymer eingesetzte Porogengemisch aus 75% Toluol und 25% Dimethylmalonat einen Löslichkeitsparameter von $\delta=19,3 \text{ MPa}^{1/2}$ auf, der nahe an dem des Monomers TAC mit einem Wert von $23,2 \text{ MPa}^{1/2}$ liegt, was zunächst auf eine Kompatibilität hindeutet. Allerdings weist das wachsende TAC-Polymer laut RUSLI^[287] einen Wert von $\delta=30,8 \text{ MPa}^{1/2}$ auf, sodass das Gemisch aus Toluol und Dimethylmalonat für dieses Polymer als Nonsolvent fungiert. Bestätigt wird diese Annahme durch die Entstehung eines nicht porösen Polymers. Diese beiden Beispiele zeigen, dass der Einsatz eines Nonsolvents als Porogen im UGELSTAD-Prozess nicht automatisch zu Partikeln mit ähnlichen Porositätseigenschaften führt. Zudem wird entgegen der These von LUNGFIEL^[19], dass ein Löslichkeitsbereich von 10 bis 1000 mg/L für im UGELSTAD-Prozess einsetzbare Porogene existiert, hier gezeigt, dass auch Porogene mit höherer Wasserlöslichkeit (Butylacetat: 5300 mg/L) zu

qualitativ hochwertigen Polymerchargen mit porösen Eigenschaften führen können. Auch das in derselben Arbeit postulierte Verhalten von Wasserstoffbrücken-bindungen ausbildenden Porogenen wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit widerlegt. Laut LUNGFIEL führen derartige Porogene zu makroporösen Strukturen,^[19] was anhand der Kombination des Lösemittels Dimethylmalonat (Bildungstendenz Wasserstoffbrücken: *moderate*^[222]) mit TAC und Vinylhexanoat nicht bestätigt werden kann. Es zeigt sich dagegen eine Korrelation zwischen Porogenen, welche eine starke Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen haben, und der Neigung des Reaktionssystems zum Ausschluss des unpolaren Saatlatex, was an der lochartigen Fehlstelle festgemacht werden kann. So zeigen die Chargen, welche unter der Verwendung von 2-Ethylhexansäure, Hexansäure, 1-Heptanol, 2-Ethyl-1-butanol, Cyclohexanol und Isopentanol hergestellt wurden, die beschriebene Lochfehlstelle. Ebenso korreliert die moderate Tendenz von Porogenen zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit der Neigung der wachsenden Polymerpartikel zur Agglomeration. Die Polymerisationen mit Butylacetat, Dimethylmalonat, Cyclopentanol, Methylbenzoat, Methylsalicylat und Dimethylphthalat führen zu Chargen mit vielen, teils großen Agglomeraten oder Partikeln mit Druckstellen, welche durch zeitweises Agglomerieren entstehen. Einzig 1-Pentanol bildet hier eine Ausnahme. Da alle Chargen unter Verwendung derselben Stabilisatorkombination hergestellt wurden, ist davon auszugehen, dass die beschriebenen Phänomene hauptsächlich auf das eingesetzte Porogen zurückzuführen sind.

Die Variation des Porogens für die Monomerkombination TAC-Vinylhexanoat erweitert das Verständnis über den Einfluss der eingesetzten Lösemittel auf den Polymerisationsprozess mit der UGELSTAD-Methode. So zeigt sich, dass die Vorabauswahl geeigneter Porogene aufgrund der Komplexität des Reaktionssystems nicht nur anhand eines Parameters wie des Löslichkeitsparameters möglich ist. Zudem sind die Porogene nicht nur für die Ausbildung poröser Strukturen verantwortlich, sondern beeinflussen auch maßgeblich die Qualität der erhaltenen Chargen in Bezug auf die Neigung zur Agglomeration und zum Ausschluss des Saatlatex. Der qualitätsmindernde Ausschluss des Saatlatex führt häufig zur Ausbildung einer Lochfehlstelle in den Polymerpartikeln. Es zeigt sich, dass die Einordnung der Porogene nach ihrer Tendenz zur Wasserstoffbrückenbindung zumindest in Bezug auf die Chargenqualität von großer Bedeutung ist und daher bei der Lösemittelwahl nicht zu vernachlässigen ist.

3.3.5 Modifikation ausgewählter Polymere zur Hydrophiliesteigerung

Weder mit den TAC-Vinylhexanoat- noch mit den TAIC-Vinylhexanoat-Copolymeren konnten pfropfpolymerisierte Anionenaustauscher hergestellt werden, mit denen eine Verschiebung des Bromatsignals in der IC vor das Chloridsignal möglich ist. Die TAC-Polymere lassen keine Funktionalisierung mit der Methode zu, während die TAIC-Austauscher nicht hydrophil genug sind. Daher sollen in diesem Abschnitt, analog zu Abschnitt 3.2.10, ausgewählte Polymere chemisch modifiziert werden, um deren Hydrophilie zu erhöhen und damit eine deutlichere Verschiebung des Bromatsignals hervorzurufen. Ähnlich wie bei der Modifikation der Polymethacrylate werden dazu die Verseifung (im Falle der TAC- und TAIC-Polymere die der Esterbindung des Vinylhexanoats), die Umsetzung der erzeugten Hydroxygruppen mit BDDGE und die Funktionalisierung mit NMP genutzt (vergl. Abbildung 84). Die Reaktionsabfolge wird in Anlehnung an die Forschungsarbeiten von HE aus dem Jahr 1996^[111] und ZHU aus dem Jahr 2016^[109] durchgeführt. Zusätzlich erfolgt die Reaktion mit VB-DEMA. Tabelle 67 zeigt eine Übersicht der modifizierten TAC- und TAIC-Polymere.

Tabelle 67: Zur Steigerung der Hydrophilie modifizierte TAC- und TAIC-Chargen.

Austauschercharge	Polymer / Monomer	Modifikationsreaktion(en)	Funktionalisierung
LMF_019	LMP_135 / TAC	1. Verseifung mit NaOH 2. Umsetzung mit BDDGE	NMP
LMF_020	LMP_136 / TAC	1. Verseifung mit NaOH 2. Umsetzung mit BDDGE	NMP
LMF_036	LMP_187 / TAIC	Verseifung mit NaOH	VB-DEMA
LMF_037	LMP_187 / TAIC	1. Verseifung mit NaOH 2. Umsetzung mit BDDGE	NMP
LMF_038	LMP_188 / TAIC	1. Verseifung mit NaOH 2. Umsetzung mit BDDGE	NMP
LMF_046	LMP_188 / TAIC	Verseifung mit NaOH	VB-DEMA
LMF_053	LMP_188 / TAIC	1. Verseifung mit NaOH 2. Umsetzung mit BDDGE 3. Verseifung NaOH	NMP

Zunächst erfolgte die Modifikation zweier TAC-Vinylhexanoat-Copolymere (LMP_135 und LMP_136), welche mit Gemischen aus Toluol und Dimethylmalonat als Porogen hergestellt wurden. Im ersten Schritt wurde die Verseifung der Esterbindungen des Vinylhexanoats

durchgeführt, wodurch Hydroxygruppen erzeugt werden sollen. Deren Entstehung wird anhand der IR-Spektren in Abbildung 100 anhand der neu auftretenden OH-Bande im Wellenzahlenbereich 3200 bis 3600 cm^{-1} bestätigt. Auch die weitere Umsetzung mit BDDGE führt wie erwartet zur Erzeugung von OH-Gruppen, was die stärker werdende Bande verdeutlicht.

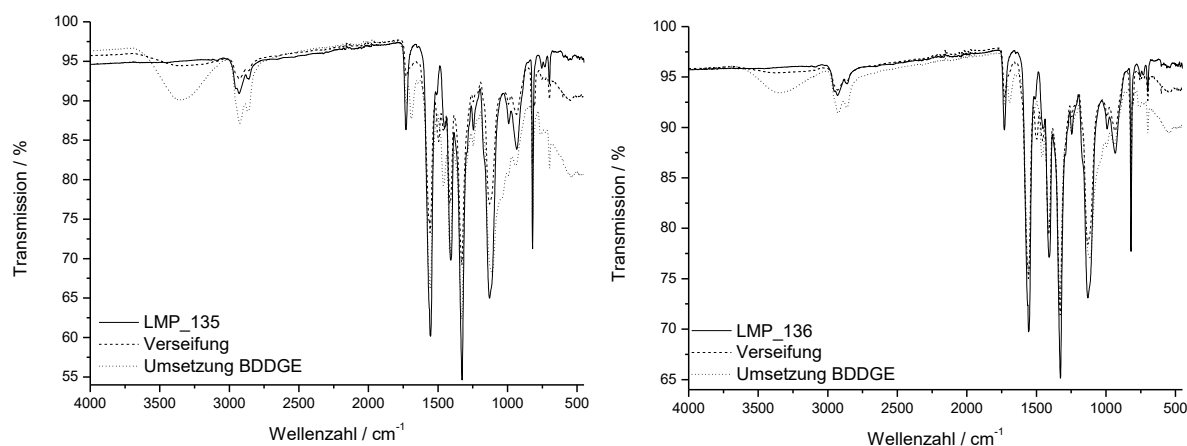


Abbildung 100: ATR-IR-Spektren von unbehandeltem LMP_135, nach der Verseifung und nach der Umsetzung mit BDDGE (links) und von unbehandeltem LMP_136, nach der Verseifung und nach der Umsetzung mit BDDGE (rechts).

Die mit BDDGE modifizierten Polymerchargen werden im Anschluss mit NMP umgesetzt. In der IC-Anwendung ist keinerlei Kapazität zu beobachten, alle Anionen eluieren mit dem Totvolumen. Möglicherweise ist die sehr stark ausgeprägte OH-Bande nicht auf eine Reaktion von BDDGE mit dem TAC-Polymer zurückzuführen, sondern darauf, dass durch den Angriff von Hydroxidionen am Epoxid eine Homopolymerisation des Diglycidylethers als Nebenreaktion stattfindet. Dieses Homopolymer läge dann als abschirmende Schicht ohne kovalente Anbindung auf dem Polymerkern und würde dadurch eine Funktionalisierung des TAC-Polymers mit NMP, welches nur mit der BDDGE-Schicht reagieren kann, verhindern. Diese Schicht aus Homopolymer mit NMP-Gruppen wird dann möglicherweise bei der weiteren Aufarbeitung und während des Packprozesses vom Partikel gewaschen, sodass keine IC-Kapazität messbar ist. Die TAC-Vinylhexanoat-Copolymere können also weder mit der Pfropfpolymerisation noch durch eine Modifikation mit anschließender Substitution erfolgreich zu Anionenaustauschern umgesetzt werden.

Abbildung 101 zeigt die IR-Spektren zur Herstellung der VB-DEMA-Austauscher LMF_036 und _046. Auch hier wurde zur Erzeugung von Hydroxygruppen die Verseifung der Esterbindungen des Vinylhexanoats durchgeführt, allerdings erfolgte keine weitere Modifikation

mit BDDGE, sondern direkt im Anschluss die Pfropfpolymerisation mit VB-DEMA als Monomer. So soll eine direkte Vergleichbarkeit mit den Chargen LMF_047 und _048 gegeben sein, welche ohne Verseifung mit VB-DEMA funktionalisiert wurden, um den Einfluss der Hydroxygruppen auf die Selektivität bewerten zu können. Auch bei der Verseifung von LMP_187 und _188 wird die Esterspaltung durch die neu auftretende OH-Bande bestätigt.

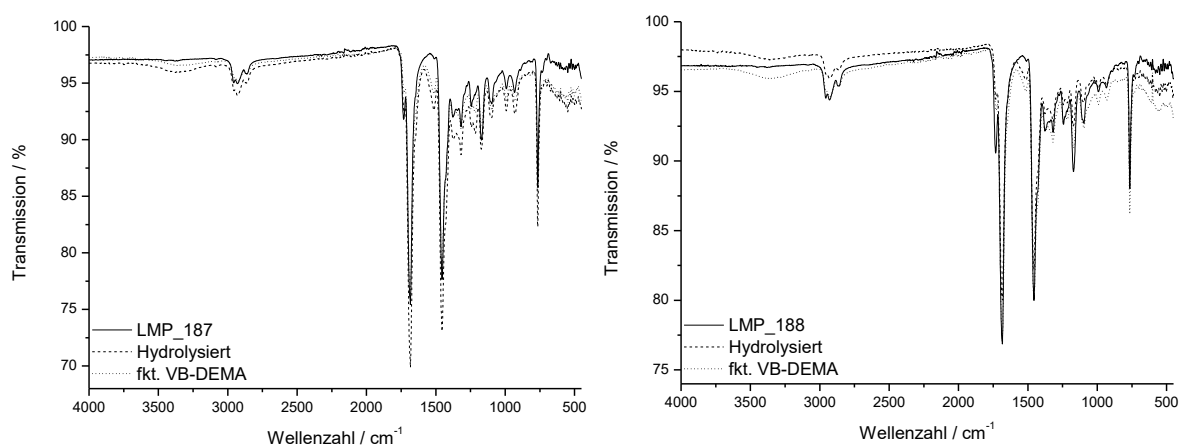


Abbildung 101: ATR-IR-Spektren von LMF_036 (links) und LMF_046 (rechts). Gezeigt sind jeweils die unbehandelten Basispolymere LMP_187 und _188 sowie die Spektren nach der Verseifung und nach der Funktionalisierung mit VB-DEMA.

Neben den Daten der IR-Analytik bestätigt auch die Abnahme der eingesetzten Polymermasse während der Verseifung eine erfolgreiche Esterspaltung. So bleiben nach der Umsetzung bei LMP_187 etwa 83%, bei LMP_188 etwa 82% der eingesetzten Polymermasse zurück. Auch der bei beiden Chargen verminderte Kohlenstoffanteil im Polymer zeigt deutlich, dass eine Abspaltung von Kohlenstoff stattgefunden hat (LMP_187: 61,57 → 60,07; LMP_188: 62,20 → 60,14). Beide mit VB-DEMA umgesetzten verseiften Polymere weisen Kapazität in der IC auf, wobei nicht alle Standardanionen getrennt werden.

Im Rahmen der Herstellung der mit BDDGE modifizierten und mit NMP funktionalisierten Austauscher LMF_037 und _038 werden die zuvor bereits genutzten, verseiften Polymere LMP_187 und _188 eingesetzt. Abbildung 102 zeigt die IR-Spektren der Chargen LMF_037 und _038. Die im Anschluss an die Verseifung durchgeführte Umsetzung mit BDDGE führt, wie anhand der Spektren ersichtlich ist, nicht mehr zu einer deutlichen Verstärkung der OH-Bande. Trotzdem werden durch die Funktionalisierung mit NMP Polymerpartikel mit nicht geringer Austauscherkapazität in der IC erhalten. Dies bestätigt die für die Modifikation der TAC-Polymere getroffene Annahme, dass die dort extrem ausgeprägte OH-Bande auf eine Beschichtung der Partikel mit einem BDDGE-Homopolymer zurückzuführen ist.

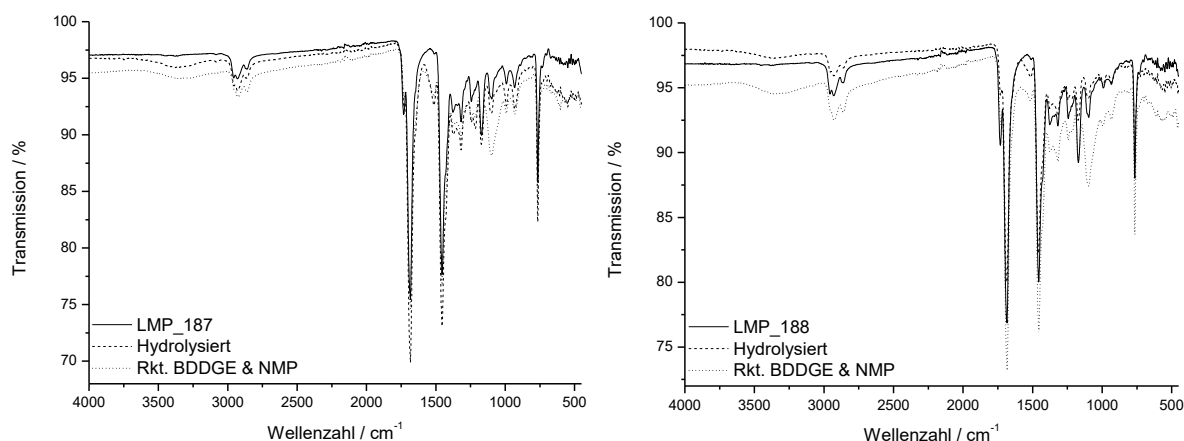


Abbildung 102: ATR-IR-Spektren von LMF_037 (links) und LMF_038 (rechts). Gezeigt sind jeweils die unbehandelten Basispolymere LMP_187 und _188 sowie die Spektren nach der Verseifung und nach der Reaktion mit BDDGE und NMP.

Der Austauscher LMF_038 wird nach der erfolgreichen Funktionalisierung einer erneuten Verseifung unterzogen, um durch Spaltung verbliebener Esterbindungen eine Steigerung der Hydrophilie hervorzurufen (LMF_053). Auch dieser Austauscher zeigt Kapazität in der IC.

Abbildung 103 zeigt die Chromatogramme der IC-Messungen von Standardanionen auf den vier durch Umsetzung mit NaOH modifizierten TAIC-Polymeren.

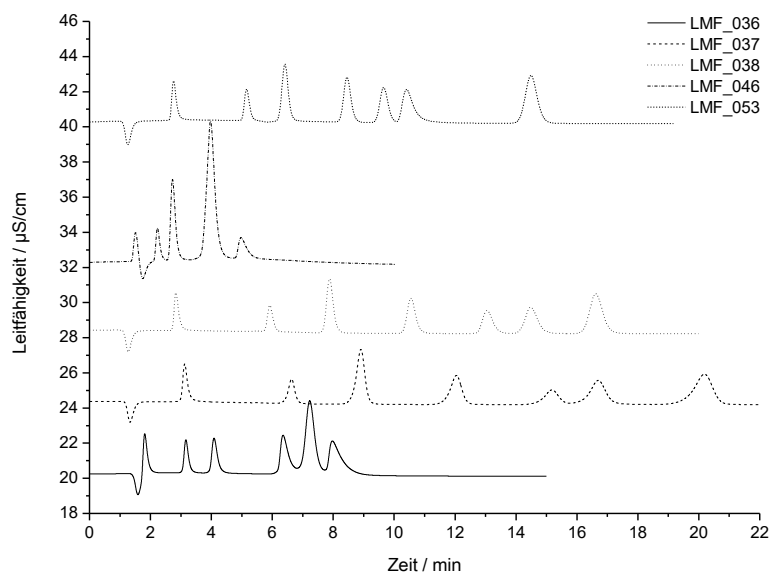


Abbildung 103: Chromatogramme der modifizierten TAIC-Austauscher; Säule: 100 x 4 mm; Temperatur: 45 °C; Fluss: 0,8 mL/min; Eluent: 7,5 mmol Na₂CO₃ + 0,75 mmol NaOH.

Alle vier Polymerchargen wurden erfolgreich mit NMP funktionalisiert, sodass Ionenaustauscher erhalten wurden. Beide VB-DEMA-Austauscher weisen eher niedrige Retentionszeiten auf und ermöglichen keine vollständige Trennung der Analyten. Auf dem Austauscher

LMF_036 findet eine Coelution von Sulfat und Phosphat statt, auf dem Austauscher LMF_046 coeluieren Bromid, Phosphat und Sulfat. Zudem findet auf beiden Säulen keine Trennung von Fluorid und Totvolumen statt. Die NMP-Austauscher dagegen zeigen eine Auftrennung der Standardanionen und die Elution von Fluorid deutlich nach dem Totvolumen. In Bezug auf die Trenneffizienz ist die Breite der Peaks jedoch optimierungsbedürftig.

Anhand der durchgeführten IC-Analytik soll untersucht werden, wie sich die Modifikation der TAIC-Vinylhexanoat-Polymere durch Verseifung oder durch Verseifung und anschließende Umsetzung mit BDDGE auf die Bromatselektivität auswirkt. Tabelle 68 zeigt die Selektivitätskoeffizienten von Bromat in Bezug auf Chlorid für die fünf Chargen. Zum direkten Vergleich des Einflusses der Hydroxygruppen der VB-DEMA-Austauschern LMF_036 und _046 sind die Daten der Austauscher auf Basis der nicht verseiften Polymere _187 und _188 angegeben.

Tabelle 68: Selektivitätsfaktoren der modifizierten TAIC-Vinylhexanoat-Copolymere.

Charge	O / %	Polymer	Funktionalisierungsmethode	Monomer	α (Bromat/Chlorid)
LMF_036	21,27	LMP_187-vers.	KALTZ ¹⁵¹	VB-DEMA	1,17
LMF_046	21,83	LMP_188-vers.	KALTZ ¹⁵¹	VB-DEMA	1,40
LMF_037	22,80	LMP_187	Substitution	NMP	1,00
LMF_038	23,32	LMP_188	Substitution	NMP	0,99
LMF_053	23,64	LMF_038	Substitution	NMP	0,90
LMF_047	20,87	LMP_187	KALTZ ¹⁵¹	VB-DEMA	1,44
LMF_048	21,11	LMP_188	KALTZ ¹⁵¹	VB-DEMA	1,33

Beim Vergleich der VB-DEMA-Austauscher auf Basis der nicht verseiften und der verseiften Polymerchargen LMP_187 und _188 zeigt sich kein Trend in Bezug auf die Bromatselektivität. Der verseifte Austauscher LMF_036 zeigt im Vergleich mit seinem nicht verseiften Pendant LMF_047 zwar eine erhöhte Hydrophilie (verseift: $\alpha=1,17$ / nicht verseift: $\alpha=1,44$), bei den Austauschern auf Basis von LMP_188 ist die Bromatselektivität jedoch gegenläufig. So ist der nicht verseifte Austauscher LMF_048 mit einem Wert von $\alpha=1,33$

etwas hydrophiler als die verseifte Charge LMF_046 mit $\alpha=1,40$. Auch anhand der Sauerstoffanteile der Austauscher lässt sich kein Trend bezüglich der Selektivität ableiten.

Ein anderes Bild zeigt sich bei den drei Austauschern auf Basis der verseiften Polymere LMP_187 und _188, die zunächst mit BDDGE hydrophilisiert und im Anschluss mit NMP funktionalisiert wurden. Diese sind im Vergleich zu den VB-DEMA-Austauschern auf Basis desselben Polymers deutlich hydrophiler. So liegen die Selektivitätskoeffizienten von Bromat in Bezug auf Chlorid bei einem Wert von 1 (LMF_037 und _038), was gleichbedeutend mit einer Coelution der Analyten ist, oder sogar darunter (LMF_053). Innerhalb der Gruppe dieser drei Austauscher zeigt sich ein Trend bezüglich des Sauerstoffanteils und der Bromatselektivität (vergl. Abbildung 104). So steigt die Selektivität für Bromat mit steigendem Sauerstoffgehalt, was möglicherweise auf das Vorliegen freier Hydroxygruppen und damit auf eine erhöhte Hydrophilie der Polymere zurückführbar ist.

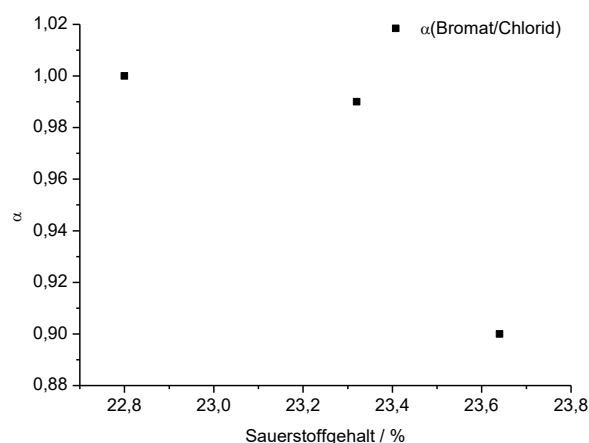


Abbildung 104: Auftragung der Selektivitätskoeffizienten aus der IC gegen den Sauerstoffgehalt der Chargen (modifizierte TAIC-Vinylhexanoat-Polymere).

Beim Vergleich der Bromatselektivität der TAIC-Polymere mit der Selektivität der ebenfalls hydroxygruppentragenden, hydrophilen GDMA-Polymere (vergl. Abbildung 72) fällt jedoch auf, dass die Trends gegenläufig sind. Dies spricht erneut gegen die Annahme, dass ein erhöhter Sauerstoffgehalt generell für eine erhöhte Hydrophilie sorgt und auch gegen die Annahme, dass freie Hydroxygruppen diesen Effekt hervorrufen. Diese Beobachtung spricht erneut dafür, dass eine Erweiterung der Untersuchungsmethoden zur Hydrophilie der Säulenmaterialien angezeigt ist.

Die erneute Verseifung verbleibender Estergruppen der Austauschercharge LMF_138 führt zu einer deutlichen Erhöhung der Hydrophilie der so hergestellten Charge LMF_053. Die

Selektivität für Bromat steigt von 0,99 auf 0,90 an, sodass Bromat nun deutlich vor Chlorid eluiert. Dies ist der Fall, obwohl anhand von IR-Spektren keine deutliche Zunahme der OH-Bande zu verzeichnen ist. Da der Kohlenstoffanteil im Polymer durch die erneute Verseifung deutlich weniger sinkt ($\sim 0,3\%$) als bei der ersten Verseifung ($\sim 2\%$), ist davon auszugehen, dass nur noch eine geringe Anzahl an Esterbindungen zu Hydroxygruppen verseift wird, weshalb eine deutlichere Ausprägung der OH-Bande nicht zu erwarten ist. Trotz der nicht deutlich erkennbaren Erhöhung der Anzahl an Hydroxygruppen steigt die Hydrophilie des Polymers sichtbar an. Da nur zwei Datenpunkte vorliegen, kann allerdings auch hier nicht verlässlich von einem Trend in Bezug auf die Abhängigkeit der Bromatselektivität vom Sauerstoffgehalt gesprochen werden.

Zwischenfazit

Folgende Punkte sind als Ergebnisse der Polymermodifikation festzuhalten:

- Modifikation und Funktionalisierung von zwei unterschiedlichen Polymerchargen erfolgreich \rightarrow Herstellung fünf verschiedener Austauscherchargen (Bestätigung anhand IR, CHN, IC), die zum Teil nicht in der Lage sind, die Standardanionen zu trennen
- Verseifung von Esterbindungen zur Hydroxygruppenerzeugung mit anschließender VB-DEMA-Funktionalisierung führt nicht zu einer Steigerung der Hydrophilie
- Aufbringung einer Schicht BDDGE mit anschließender NMP-Funktionalisierung der verseiften Polymere führt zu einer Steigerung der Hydrophilie im Vergleich zu den pfropfpolymerisierten Austauschern \rightarrow Verschiebung des Bromatsignals möglich
- Kein eindeutiger Trend bezüglich der Abhängigkeit der Bromatselektivität vom Sauerstoffgehalt der Polymere und vom Vorliegen freier Hydroxygruppen vorhanden

3.3.6 Fazit zum Einsatz und zur Charakterisierung nicht-methacrylischer Polymere

Im Rahmen der Untersuchung poröser Polymerpartikel auf Basis nicht-methacrylischer Monomere im Hinblick auf ihre Selektivitätseigenschaften konnten unterschiedliche Copolymere erfolgreich hergestellt werden, während die Homopolymerisation ausgewählter Monomere mit dem UGELSTAD-Reaktionssystem nicht möglich war. Es wurden Chargen basierend auf TAC-Vinylhexanoat- und TAIC-Vinylhexanoat-Polymeren erzeugt, die in Bezug auf die Partikelmorphologie und die Qualität in Bezug auf Agglomerate und Sekundärpartikel als chromatographietauglich eingestuft wurden. Trotz einer umfangreichen Porogenvariation konnte keine Porosität bei den TAC-Chargen beobachtet werden. Die Verwendung der unporösen Partikel im Rahmen einer *Core-Shell*-Synthese erscheint daher sinnvoll. Die TAIC-Chargen weisen eine Porosität ähnlich der von Polymethacrylaten auf und genügen damit den gestellten Anforderungen. Die Hydrophilie ausgewählter Polymere wurde durch Modifikationsreaktionen nach der Polymerisation verändert. Teilweise konnte das Bromat-signal in der IC vor das Chloridsignal verschoben werden.

Anhand der Porogenvariation bei der Verwendung des Monomers TAC wurde das Verständnis bezüglich der Einsetzbarkeit unterschiedlicher Porogene im UGELSTAD-Prozess erweitert. So zeigt sich, dass die Tendenz von Lösemitteln zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen einen nicht geringen Einfluss auf die Güte der Chargen hat und daher bei der Auswahl nicht außer Acht gelassen werden sollte. Zudem wurde am Beispiel von TAIC gezeigt, dass auch der Einsatz eines Nonsolvents als Porogen zu porösen Partikeln führen kann.

Um Selektivitätsunterschiede zu erklären, wurde die Annahme getroffen, dass ein höherer Sauerstoffgehalt mit einer erhöhten Hydrophilie einhergeht. Die Hydrophilie wurde anhand der Selektivitätskoeffizienten von Bromat in Bezug auf Chlorid bewertet. Zum Teil wurde eine Korrelation zwischen dem Sauerstoffgehalt der Austauscher und der Selektivität festgestellt, die allerdings entgegengesetzt zur oben getroffenen Annahme verlief. Die erfolgreiche Steigerung der Hydrophilie von Polymeren durch Modifikation mit Butandioldiglycidylether konnte anhand der Verschiebung des Bromatsignals vor das Chloridsignal bestätigt werden.

Auch im Rahmen der Untersuchung nicht-methacrylischer Säulenmaterialien ergibt sich bis hierher noch keine eindeutige Abhängigkeit der Selektivität von einem Polymerparameter, weshalb die Charakterisierung der Hydrophilie erweitert und vertieft werden muss (vergl. Abschnitt 3.5).

3.4 Erweiterte Charakterisierung der Porosität ausgewählter Polymere

Bei der Charakterisierung der TAC-Vinylhexanoat-Copolymere trat eine Unverträglichkeit des Säulenmaterials mit dem iSEC-Laufmittel THF auf, sodass die Porositätskenndaten nicht mit dieser Analysenmethode ermittelt werden konnten. Aus diesem Grund wird die Porositätscharakterisierung, die im Arbeitskreis SEUBERT bisher allein anhand der chromatographischen Methode durchgeführt wurde, um die in Abschnitt 2.8.1 beschriebene Methode der Stickstoffadsorption erweitert. Die Anwendung dieser Analysentechnik zur Untersuchung poröser Polymermaterialien für die IC ist literaturbekannt.^{[109][140][292][293]}

In Abschnitt 2.8.1 wurde bereits erläutert, dass die iSEC gut zur Charakterisierung von Säulenmaterialien geeignet ist, da die Methode unter chromatographischen Bedingungen arbeitet und somit beispielsweise das Quellverhalten der Polymere am ehesten den realen Bedingungen während der IC-Analyse gleicht. Dahingegen liegen die Polymere während der Stickstoffadsorptionsmessungen vollständig getrocknet vor, sodass der Zustand der Partikel maximal weit vom Zustand während des chromatographischen Einsatzes entfernt ist. Aus den genannten Gründen können die anhand der beiden Methoden ermittelten Porositätskenndaten nicht miteinander verglichen werden, da große Abweichungen zu erwarten sind. NESTERENKO zeigte im Rahmen des Einsatzes hochquervernetzter Polystyrole in der Anionenaustauschchromatographie, dass die Differenz der spezifischen Oberfläche, die anhand der beiden Analysenmethode für dasselbe Säulenmaterial ermittelt wurde, bei bis zu 500 m²/g liegt, wobei die höheren Werte wie erwartet durch die iSEC-Methode erhalten wurden.^[292] Ein Vergleich ermittelter Kenndaten ist deshalb nur innerhalb einer Methode möglich.

Die Anwendung der Stickstoffadsorptionsmessung ist im Vergleich zur Nutzung der inversen Größenausschlusschromatographie mit geringerem Aufwand verbunden, da abgesehen von einem kurzen Probenvorbereitungsprozess keine weiteren Vorgänge manuell durchgeführt werden müssen. Für die iSEC müssen dagegen Trennsäulen gepackt, Analytlösungen bereitgestellt und die Trockenmasse der Polymere nach der chromatographischen Messung bestimmt werden. Aus Effizienzgründen ist es daher erstrebenswert, die Porositätskenndaten von Polymerpartikeln mit der Stickstoffadsorptionsmethode unter nicht chromatographischen Bedingungen zu ermitteln und diese Daten in iSEC-Daten umzurechnen. So könnten auf mathematische Weise Kenntnisse über die porösen Eigenschaften von Säulenmaterialien unter näherungsweise realen chromatographischen Bedingungen erhalten werden.

In Tabelle 69 bis Tabelle 71 sind die Porositätsdaten der ausgewählten Polymere dargestellt.

Tabelle 69: Spezifische Oberflächen ausgewählter Polymere ermittelt mit iSEC und N₂-Adsorption.

Polymer	Typ	A _{s,p} (iSEC) / m ² /g	A _s (BET) / m ² /g
KLP_029	DVB-DVB	110 ^[19]	374
KLP_035	DVB-DVB	163 ^[19]	401
KLP_043	DVB-DVB	137 ^[19]	451
KLP_045	DVB-DVB	856 ^[19]	625
KLP_046	DVB-DVB	206 ^[19]	411
KLP_051	DVB-DVB	475 ^[19]	579
KLP_054	DVB-DVB	1027 ^[19]	630
KLP_059	DVB-DVB	861 ^[19]	656
KLP_071	DVB-DVB	1899 ^[19]	1123
KLP_082	DVB-DVB	759 ^[19]	596
LMP_104	DVB-DVB	1211	671
LMP_110	DVB-DVB	1169	644
LMP_066	BDDMA	1022	192
LMP_135	TAC	-	78
LMP_139	TAIC	-	35
LMP_156	TAC	-	7
LMP_174	GDMA	126	226
LMP_176	TAC	-	8
LMP_187	TAIC	1113	231
LMP_188	TAIC	910	367
LMP_193	GDMA	113	134
LMP_194	GDMA/BDDMA	112	134
LMP_195	GDMA/BDDMA	1841	101
LMP_196	GDMA/BDDMA	1140	188
LMP_197	GDMA/BDDMA	1019	191
LMP_198	GDMA/BDDMA	74	105
LMP_199	GDMA/BDDMA	1075	163
LMP_200	BDDMA	885	193
LMF_029	TAIC (verseift)	1310	30
LMF_030	TAIC (verseift)	1023	295

Tabelle 70: Porendurchmesser ausgewählter Polymere ermittelt mit iSEC und N₂-Adsorption.

Polymer	Typ	ϕ_{50} (iSEC) / Å	Porengröße (BJH) / Å
KLP_029	DVB-DVB	346 ^[19]	100
KLP_035	DVB-DVB	-	71
KLP_043	DVB-DVB	285 ^[19]	90
KLP_045	DVB-DVB	50 ^[19]	45
KLP_046	DVB-DVB	229 ^[19]	86
KLP_051	DVB-DVB	92 ^[19]	63
KLP_054	DVB-DVB	44 ^[19]	41
KLP_059	DVB-DVB	49 ^[19]	41
KLP_071	DVB-DVB	28 ^[19]	40
KLP_082	DVB-DVB	48 ^[19]	46
LMP_104	DVB-DVB	43	48
LMP_110	DVB-DVB	45	46
LMP_066	BDDMA	36	58
LMP_135	TAC	-	58
LMP_139	TAIC	-	50
LMP_156	TAC	-	48
LMP_174	GDMA	324	87
LMP_176	TAC	-	61
LMP_187	TAIC	27	42
LMP_188	TAIC	24	40
LMP_193	GDMA	479	131
LMP_194	GDMA/BDDMA	275	135
LMP_195	GDMA/BDDMA	30	83
LMP_196	GDMA/BDDMA	51	61
LMP_197	GDMA/BDDMA	51	60
LMP_198	GDMA/BDDMA	676	124
LMP_199	GDMA/BDDMA	49	66
LMP_200	BDDMA	60	78
LMF_029	TAIC (verseift)	28	66
LMF_030	TAIC (verseift)	30	39

Tabelle 71: Porenvolumina ausgewählter Polymere ermittelt mit iSEC und N₂-Adsorption.

Polymer	Typ	V _{P,S} (iSEC) / mL/g	V _P (BJH) / mL/g
KLP_029	DVB-DVB	0,96 ^[19]	0,61
KLP_035	DVB-DVB	-	0,56
KLP_043	DVB-DVB	0,98 ^[19]	0,61
KLP_045	DVB-DVB	1,07 ^[19]	0,71
KLP_046	DVB-DVB	1,18 ^[19]	0,68
KLP_051	DVB-DVB	1,10 ^[19]	0,81
KLP_054	DVB-DVB	1,13 ^[19]	0,54
KLP_059	DVB-DVB	1,06 ^[19]	0,68
KLP_071	DVB-DVB	1,36 ^[19]	1,08
KLP_082	DVB-DVB	0,96 ^[19]	0,67
LMP_104	DVB-DVB	1,29	0,76
LMP_110	DVB-DVB	1,31	0,74
LMP_066	BDDMA	0,90	0,26
LMP_135	TAC	-	0,01
LMP_139	TAIC	-	0,04
LMP_156	TAC	-	0,01
LMP_174	GDMA	1,02	0,47
LMP_176	TAC	-	0,01
LMP_187	TAIC	0,75	0,29
LMP_188	TAIC	0,55	0,41
LMP_193	GDMA	1,36	0,34
LMP_194	GDMA/BDDMA	1,61	0,35
LMP_195	GDMA/BDDMA	1,39	0,16
LMP_196	GDMA/BDDMA	1,46	0,25
LMP_197	GDMA/BDDMA	1,31	0,26
LMP_198	GDMA/BDDMA	1,25	0,23
LMP_199	GDMA/BDDMA	1,32	0,23
LMP_200	BDDMA	1,33	0,33
LMF_029	TAIC (verseift)	0,92	0,04
LMF_030	TAIC (verseift)	0,77	0,29

Für die angestrebte Entwicklung einer Umrechnungsmethode wurden unterschiedliche Polymere ausgewählt, um eine möglichst große Bandbreite verschiedenartiger Monomere und verschieden stark ausgeprägter Porosität abzudecken. Die spezifischen Oberflächen bewegen sich in einem Bereich von 7 bis $\sim 1900 \text{ m}^2/\text{g}$, die Porendurchmesser von ~ 20 bis $\sim 700 \text{ \AA}$ und die Porenvolumina in einem Bereich von 0,01 bis $\sim 1,6 \text{ mL/g}$. Es zeigt sich, dass die mittels iSEC bestimmten Werte im häufigsten Fall größer sind als die aus der N_2 -Adsorption.

Die Abbildungen 105 bis 107 zeigen die Auftragungen der Porositätskenndaten.

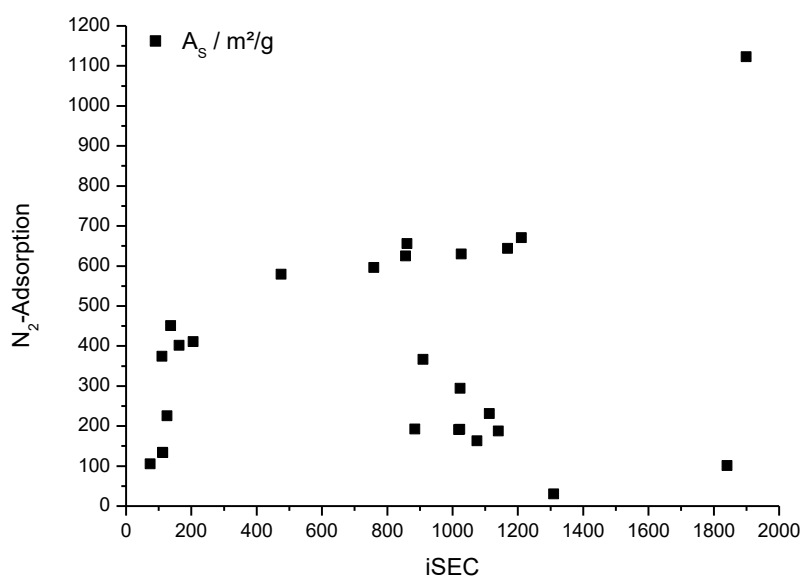


Abbildung 105: Auftragung der spezifischen Oberflächen ermittelt durch iSEC und N_2 -Adsorption.

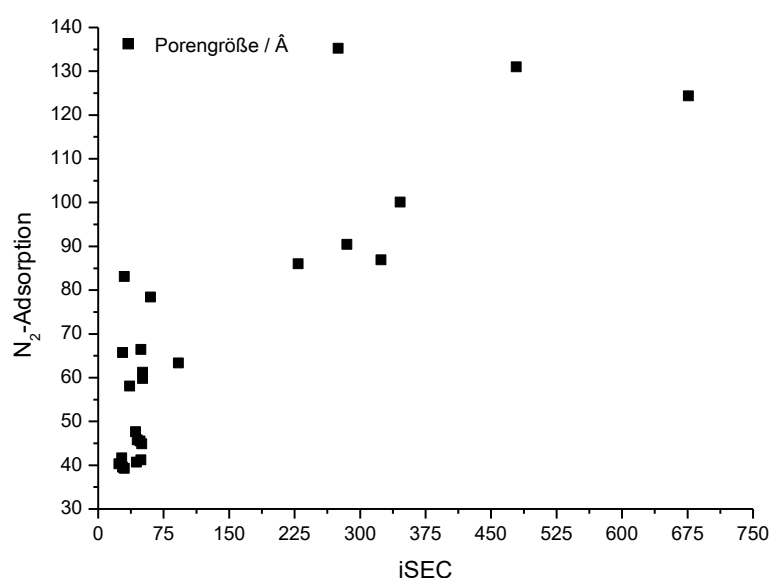


Abbildung 106: Auftragung der Porengrößen ermittelt durch iSEC und N_2 -Adsorption.

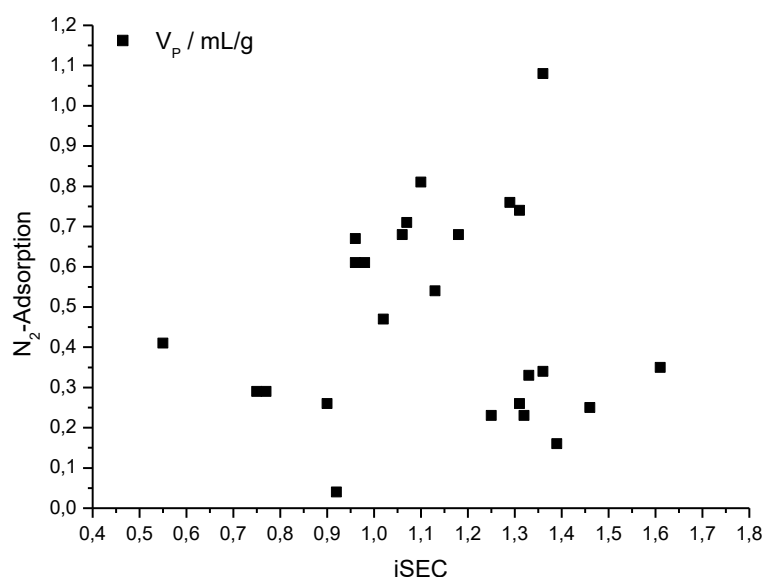


Abbildung 107: Auftragung der Porenvolumina ermittelt durch iSEC und N₂-Adsorption.

Es wird deutlich, dass beim Vergleich der Eigenschaften von Polymeren unterschiedlichen Typs keine Übereinstimmung zwischen den Daten aus iSEC und N₂-Adsorption vorliegt. Entsprechen die Messungen sich gegenseitig, so müssten die Datenpunkte eine Gerade bilden und die Werte sich durch Multiplikation mit einem Faktor ineinander umrechnen lassen. Da es sich bei den dargestellten Chargen um gänzlich verschiedenartige Polymergrundgerüste handelt, kann der Vergleich untereinander problematisch sein. Mit zwölf Polymerchargen unterschiedlicher Porosität ist das DVB-EVB-Grundgerüst innerhalb der oben aufgeführten Chargen am häufigsten vertreten, sodass eine vertiefende Betrachtung hier sinnvoll erscheint.

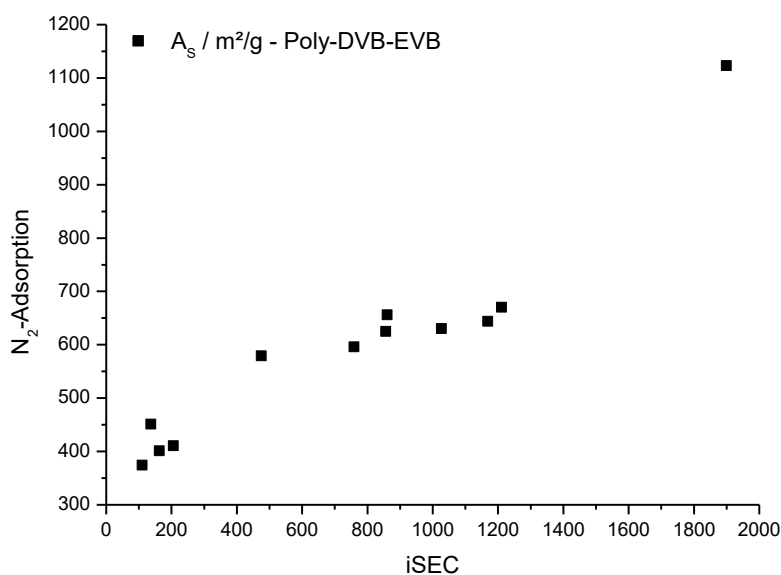


Abbildung 108: Auftragung der spezifischen Oberflächen (Poly-DVB-EVB).

Abbildung 108 zeigt die isolierte Auftragung der DVB-EVB-Chargen. Es liegt erneut keine Gerade vor, jedoch zumindest der Trend, dass höhere Werte, ermittelt mit der einen Analysenmethode, auch höhere Werte mit der zweiten Methode erwarten lassen. Wird die Oberfläche in drei Bereiche eingeteilt (klein: bis $\sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$, mittel: $> \sim 450$ und $< \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$, groß: $> \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$) zeigt sich, dass etwa mit dem Übergang von kleinen zu mittleren Oberflächenwerten eine Veränderung auftritt. Bis zu einer Oberfläche von $475 \text{ m}^2/\text{g}$ (iSEC) liegen die ermittelten BET-Werte über den iSEC-Werten, ab $759 \text{ m}^2/\text{g}$ liegen die iSEC-Werte über denen der BET-Werte (Tabelle 72). Dies widerspricht den Erwartungen, da die Oberfläche der Polymere aufgrund ihrer Quellung im Lösemittel während der iSEC-Anwendung mit dieser Methode generell höher sein sollte. Eine Erklärung für dieses Phänomen liefert die Arbeitsweise der Stickstoffadsorptionsmessung. Wie in Abschnitt 2.8.1 beschrieben, ist die Bestimmung von Makroporen aufgrund der sehr geringen Differenz zwischen p (Druck, bei dem sich Ad- und Desorptionsgleichgewicht einstellt) und p_0 (Sättigungsdampfdruck des adsorbierten Gases) kaum möglich. Das Vorliegen von Makroporen im Polymer sorgt für eher kleine Oberflächen. Beim Wegfall des Makroporenanteils an der Gesamtoberfläche fällt somit der große Anteil, der durch die Mesoporen entsteht, stärker ins Gewicht, wodurch die ermittelte BET-Oberfläche im Vergleich zur iSEC größer wird. Bei Betrachtung der Umrechnungsfaktoren in Tabelle 72 zeigt sich, dass ab etwa $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ (iSEC) eine erneute Veränderung eintritt.

Tabelle 72: Umrechnungsfaktoren der spezifischen Oberflächen der DVB-EVB-Polymere.

Polymer	$A_{S,P}(\text{iSEC}) / \text{m}^2/\text{g}$	$A_S(\text{BET}) / \text{m}^2/\text{g}$	Faktor
KLP_029	110	374	0,29
KLP_043	137	451	0,30
KLP_035	163	401	0,41
KLP_046	206	411	0,50
KLP_051	475	579	0,82
KLP_082	759	596	1,27
KLP_045	856	625	1,37
KLP_059	861	656	1,31
KLP_054	1027	630	1,63
LMP_110	1169	644	1,82
LMP_104	1211	670	1,81
KLP_071	1899	1123	1,69

Die beste Übereinstimmung von iSEC- und BET-Werten findet sich im Bereich mit mittelgroßen Oberflächen (iSEC: 475 bis 861 m²/g). Hier liegt der Umrechnungsfaktor mit 0,82 bis 1,37 am nächsten beim Wert von 1 (exakte Übereinstimmung). Ab der Charge KLP_054 sind die Oberflächenwerte aus der iSEC mindestens anderthalbmals so hoch, wie die BET-Werte. Diese deutliche „Unterbestimmung“ durch die Stickstoffadsorption ist darauf zurückzuführen, dass bei sehr großen Oberflächen der Anteil der Mikroporen in der Regel sehr groß ist. Die Bestimmung von Mikroporen ist, wie in Abschnitt 2.8.1 beschrieben wurde, aufgrund womöglich vorhandener Syntheserückstände mit der BET-Methode jedoch problematisch. Werden die Mikroporen nicht mitbestimmt, so führt dies zu einer deutlich kleineren Gesamtoberfläche. Anhand der vorliegenden Messungen lassen sich die Beschränkungen der BET-Methode für die Charakterisierung poröser Polymerpartikel somit sehr gut bestätigen und es zeigt sich, dass die iSEC-Methode die Porosität detaillierter und deutlicher abbilden kann.

Abbildung 109 zeigt zwei mögliche Ansätze zur annäherungsweisen Umrechnung von Oberflächendaten. Im Rahmen des ersten Ansatzes (links) werden die Datenpunkte der Polymere mit geringen Oberflächenwerten aufgrund der deutlichen Überbestimmung durch die BET-Methode außer Acht gelassen. Es ergibt sich ein exponentieller Zusammenhang. Wird zudem der Datenpunkt der größten iSEC-Oberfläche aufgrund der Unterbestimmung der Mikroporen ausgenommen, ergibt sich unter Vernachlässigung des sternförmigen Datenpunkts ein linearer Trend (rechts). Eine eindeutige Umrechnungsmethode ergibt sich anhand der bisher erhobenen Daten nicht. Die Berechnung anhand des linearen Ansatzes unter Vernachlässigung sehr großer und sehr kleiner spezifischer Oberflächen erscheint aufgrund der Beschränkungen der Stickstoffadsorptionsmethode am vielversprechendsten.

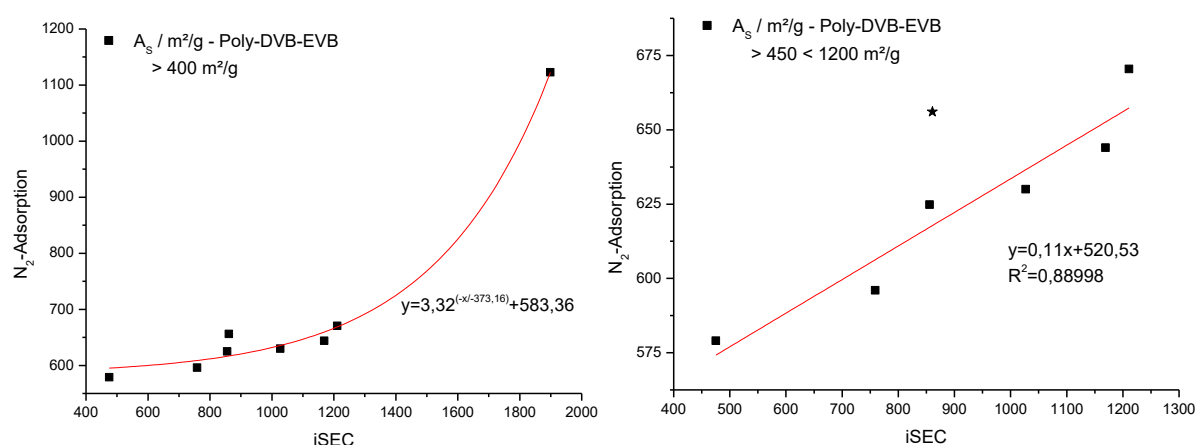


Abbildung 109: Mögliche Ansätze zur Umrechnung von iSEC-Werten in BET-Werte und umgekehrt. Links: exponentiell, rechts: linear.

Um sicherzustellen, dass Datenpunkte wie der iSEC-Wert von 861 m²/g (sternförmiger Punkt) tatsächlich als Ausreißer definiert werden können, ist eine größere Datenlage vonnöten. Der hier vorgestellte Umrechnungsansatz kann daher nur als richtungsweisend angesehen werden.

Die isolierte Auftragung der DVB-EVB-Chargen zeigt im Gegensatz zur Auftragung aller Polymere auch in Bezug auf die Porengröße einen Trend (vergl. Abbildung 110).

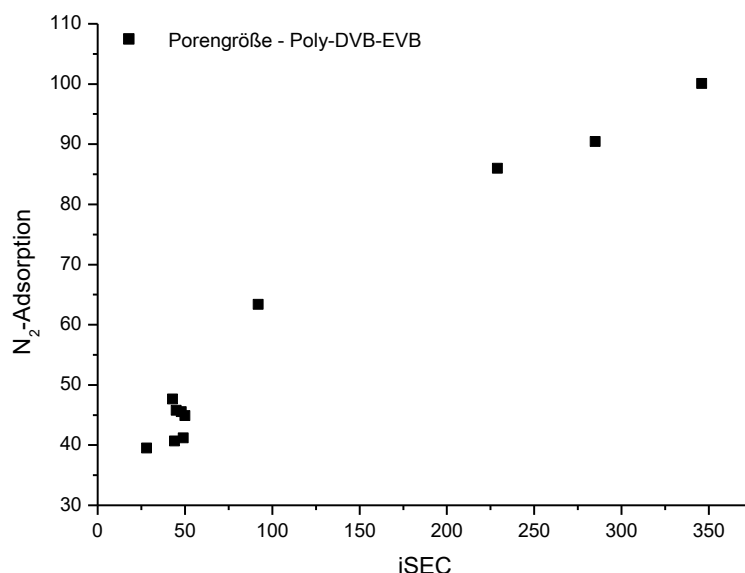


Abbildung 110: Auftragung der mittleren Porengröße in Å (Poly-DVB-EVB).

Bei größeren Poren zeigt sich erneut eine Unterbestimmung durch die BET-Methode. Die Porengrößen aus beiden Methoden und die jeweiligen Umrechnungsfaktor zeigt Tabelle 73.

Tabelle 73: Umrechnungsfaktoren der Porengrößen der DVB-EVB-Polymere.

Polymer	ϕ_{50} (iSEC) / Å	Porengröße (BJH) / Å	Faktor
KLP_071	28	40	0,71
LMP_104	43	48	0,90
KLP_054	44	41	1,08
LMP_110	45	46	0,98
KLP_082	48	46	1,05
KLP_059	49	41	1,19
KLP_045	50	45	1,11
KLP_051	92	63	1,45
KLP_046	229	86	2,66
KLP_043	285	90	3,15
KLP_029	346	100	3,46

Es wird deutlich, dass die mit beiden Analysenmethoden ermittelten Porengrößen näherungsweise übereinstimmen, solange sich die Werte im mesoporösen Bereich bewegen (2 bis 50 nm; 20 bis 50 Å), wobei der nahe am mikroporösen Bereich liegende Wert von KLP_071 (iSEC: 28 Å; BET: 40 Å) bereits eine deutlichere Abweichung zeigt. Die Beschränkungen der Stickstoffadsorption bei der Bestimmung von Makroporen zeigt sich anhand der sehr großen Abweichungen ab einem Wert von 92 Å (iSEC). Diese Beobachtungen machen deutlich, dass eine Umrechnung von BET-Porengrößen in iSEC-Werte im mikro- und makroporösen Bereich sinnvoll ist. Abbildung 111 zeigt die Datenpunkte der mittleren Porengrößen im makroporösen Bereich, die annähernd eine Gerade bilden. Es zeigt sich also ein linearer Zusammenhang, der zur Umrechnung nutzbar ist. Die Datenlage sollte durch weitere Messpunkte erweitert werden, um Abweichungen zu minimieren.

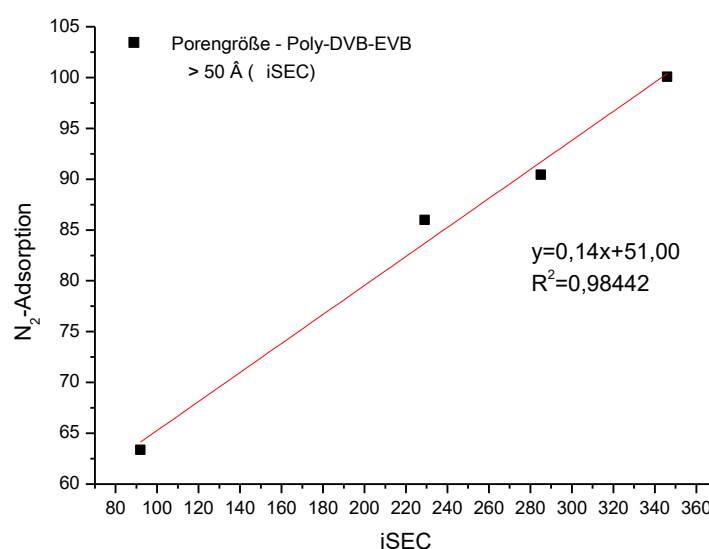


Abbildung 111: Möglicher Ansatz zur Umrechnung von iSEC-Werten in BET-Werte und umgekehrt für Poren im makroporösen Bereich.

Da für den mikroporösen Bereich bisher nur ein Datenpunkt vorliegt, ist die Ermittlung einer Funktion nicht möglich. Die Generierung umfangreicher Daten ist hier vonnöten.

Für die Porenvolumina zeigt sich auch bei isolierter Betrachtung der DVB-EVB-Polymere keinerlei Trend, sodass eine Umrechnung dieses Parameters nicht möglich erscheint.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Vergleich von Porositätsdaten aus beiden Analysenmethoden nur anhand desselben Polymergrundgerüsts möglich ist. Zudem konnten die Beschränkungen der N₂-Adsorptionsmethode durch die vorliegenden Daten bestätigt werden. Außerhalb dieser Einschränkungen nähern sich die Werte beider Methoden einander an, weshalb die Umrechnung von BET/BJH-Daten in iSEC-Daten in diesem Bereich möglich ist.

In Abschnitt 2.8.1 wurde bereits beschrieben, dass die Ermittlung von Porositätskennndaten anhand größenausschlusschromatographischer Experimente durch die Methode nach HALÁSZ aufgrund der stark vereinfachten Definition von K nicht in der Lage sein sollte, die Poren von Polymeren realitätsnah abzubilden. Um zu bewerten, ob eine weitere Methode zur Auswertung von iSEC-Daten besser geeignet ist, wird die Software *PSS PoroCheck* angewandt, deren Berechnungen die Annahmen von GORBUNOV zugrunde liegen. Als Porenmodell werden schlitzförmige Poren ausgewählt.

Tabelle 74 zeigt die mit *PSS PoroCheck* berechneten Oberflächendaten der DVB-EVB-Polymere im Vergleich mit den Daten nach HALÁSZ und BET.

Tabelle 74: Vergleich der spezifischen Oberflächen A_S von elf DVB-EVB-Polymeren, ermittelt aus experimentellen iSEC-Daten mit Auswertung nach HALÁSZ und GORBUNOV sowie aus experimentellen N_2 -Adsorptionsdaten mit Auswertung nach BET.

Polymer	$A_{S,P}$ (iSEC) / m^2/g (HALÁSZ)	$A_{S,P}$ (iSEC) / m^2/g (GORBUNOV)	A_S (BET) / m^2/g	Faktor HALÁSZ/ GORBUNOV
KLP_029	110	182	374	0,60
KLP_043	137	226	451	0,61
KLP_046	206	376	411	0,55
KLP_051	475	418	579	1,14
KLP_082	759	549	596	1,38
KLP_045	856	693	625	1,24
KLP_059	861	775	656	1,11
KLP_054	1027	732	630	1,40
LMP_110	1169	577	644	2,03
LMP_104	1211	577	670	2,10
KLP_071	1899	847	1123	2,24

Der Vergleich der beiden unterschiedlichen Methoden für die Auswertung der iSEC-Daten zeigt, dass bei eher kleinen Oberflächenwerten, die mit großen Poren einhergehen, eine Unterbestimmung durch die Methode nach HALÁSZ vorliegt. Diese Beobachtung lässt sich mit dem theoretischen Hintergrund in Einklang bringen, nach dem die nach HALÁSZ ermittelten Porendurchmesser aufgrund der fehlerbehafteten Definition von K zu groß sind. Je größer die Poren in einem Material sind, desto kleiner wird die spezifische Oberfläche. Im Bereich der mittelgroßen Oberflächen ab etwa $475 m^2/g$ nach HALÁSZ nähern sich die anhand der zwei

Methoden berechneten Werte an. Bei großen Oberflächen ab etwa $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ sind die nach HALÁSZ ermittelten Werte etwa doppelt so groß wie die Werte nach GORBUNOV. Diese Überbestimmung der Oberfläche durch die Methode nach HALÁSZ wird deutlicher, je größer die Absolutwerte der Oberflächen sind (vergl. Tabelle 74). Dies deutet daraufhin, dass die vereinfachte Definition von K weniger ins Gewicht fällt, wenn die Poren im Untersuchungsmaterial kleiner werden. Wird davon ausgegangen, dass alle Poren in den untersuchten Polymeren durch die Methode nach HALÁSZ zu groß bestimmt werden, so sollte die ermittelte Oberfläche jedoch immer kleiner sein, als die nach GORBUNOV bestimmte, da größere Poren mit einer geringeren Gesamtoberfläche einhergehen. Diese Annahme kann anhand der vorliegenden Daten nicht bestätigt werden.

Abbildung 112 zeigt die Auftragung der nach GORBUNOV ermittelten Oberflächen gegen die Werte, die nach HALÁSZ bestimmt wurden.

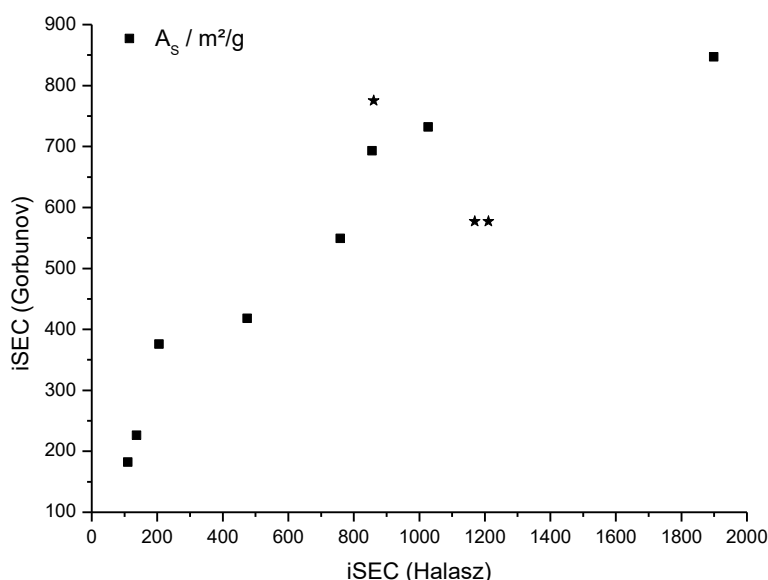


Abbildung 112: Auftragung der spezifischen Oberflächen der iSEC-Auswertung (Poly-DVB-EVB).

Es zeigt sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den aufgetragenen Oberflächenwerten. Werden die drei sternförmigen Datenpunkte vernachlässigt, so zeigt sich jedoch der erwartete Trend, dass größere Oberflächenwerte aus der einen Methode mit größeren Werten aus der zweiten Methode einhergehen. Beide Methoden scheinen somit in der Lage zu sein, Veränderungen der Porosität von Polymeren desselben Grundgerüsts abzubilden. Diese Annahme ist anhand Betrachtung der Porengrößen noch zu bestätigen. Um zu bewerten, ob die drei ausgeklammerten Punkte als Ausreißer zu werten sind, ist eine größere Datenlage notwendig.

Tabelle 75 zeigt die mit *PSS PoroCheck* berechneten Porengrößen der DVB-EVB-Polymere im Vergleich mit den Daten nach HALÁSZ und BET.

Tabelle 75: Vergleich der Porengrößen von elf DVB-EVB-Polymeren, ermittelt aus experimentellen iSEC-Daten mit Auswertung nach HALÁSZ und GORBUNOV sowie aus experimentellen N₂-Adsorptionsdaten mit Auswertung nach BJH.

Polymer	ϕ_{50} (iSEC) / Å (HALÁSZ)	R_s (iSEC) / Å (Gorbunov)	Porengröße (BJH) / Å	Faktor HALÁSZ/ GORBUNOV
KLP_029	346	110	100	3,15
KLP_043	285	89	90	3,20
KLP_046	229	53	86	4,32
KLP_051	92	48	63	1,92
KLP_082	48	37	46	1,30
KLP_045	50	30	45	1,67
KLP_059	49	26	41	1,88
KLP_054	44	27	41	1,63
LMP_110	45	35	46	1,29
LMP_104	43	35	48	1,23
KLP_071	28	24	40	1,17

Anhand der berechneten Daten wird deutlich, dass die Auswertung der iSEC-Daten nach GORBUNOV im Vergleich immer kleinere Porengrößen liefert. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen, da die Definition von K nach HALÁSZ, wie in der Literatur beschrieben^[180], generell zu große Porengrößen liefern sollte. Nicht bestätigt werden kann dagegen der Faktor 2,5 für die Diskrepanz der Daten. Wie bei den Oberflächendaten zeigt sich, dass der Unterschied zwischen den beiden Auswertungsmethoden kleiner wird, je kleiner die Poren im untersuchenden Material sind.

Abbildung 113 zeigt die Auftragung der nach GORBUNOV ermittelten Porengrößen gegen die Werte, die nach HALÁSZ bestimmt wurden. Es zeigt sich auch hier kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den aufgetragenen Porengrößen, jedoch der erwartete Trend, dass größere Porenwerte aus der einen Methode meist mit größeren Werten aus der zweiten Methode einhergehen.

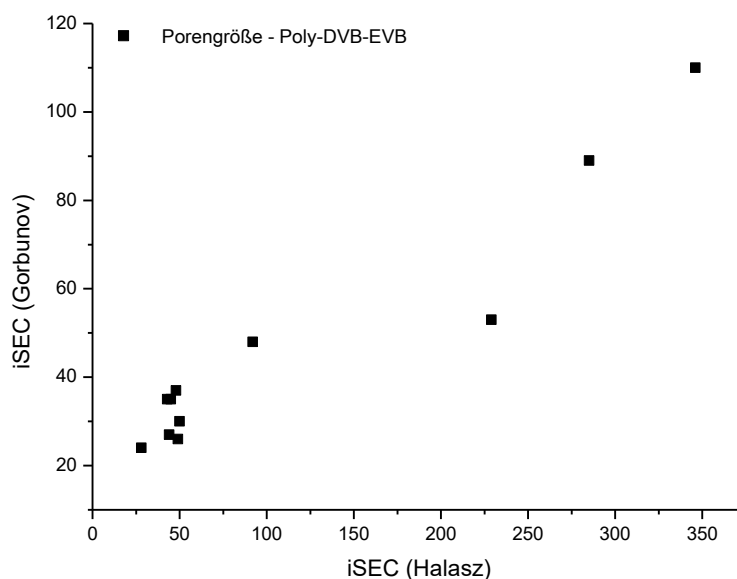


Abbildung 113: Auftragung der Porengrößen der iSEC-Auswertung (Poly-DVB-EVB).

Auch anhand der Ermittlung von Porengrößen lässt sich somit sagen, dass beide Methoden zur Auswertung von iSEC-Daten in der Lage sind, die Porositätsänderungen von Polymeren desselben Grundgerüsts zu erfassen. Aufgrund der Literatur ist davon auszugehen, dass sich die Werte der GORBUNOV-Methode eher der Realität annähern, als die Werte nach HALÁSZ.

Zusammenfassend lässt sich die Literaturmeinung bestätigen, dass der Vergleich von chromatographisch ermittelten Porositätsdaten nur dann möglich ist, wenn dieselbe Berechnungsmethode zugrunde liegt. Die Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit vorliegenden Daten zeigt, dass die Porengröße nach HALÁSZ wie erwartet zu groß ist, während es bei den Oberflächendaten keinen eindeutigen Trend gibt.

3.5 Vergleichende Untersuchungen zur Hydrophilie ausgewählter Polymer- und Austauschercargen

Während der Synthese und Charakterisierung polymerer Säulenmaterialien konnte bisher kein eindeutiger Zusammenhang zwischen einer bestimmten Eigenschaft, bspw. dem Sauerstoffgehalt, und der Bromatselektivität festgestellt werden. Anhand folgender Untersuchungsansätze sollen daher weitere Kenndaten zur Bewertung der Hydrophilie ermittelt werden.

1. Untersuchung von Polymeren vor ihrer Funktionalisierung mittels Methylen- und Eluentselektivität sowie der Bestimmung von *excess adsorption isotherms*

Hierbei soll ermittelt werden, ob es möglich ist, anhand von Eigenschaften polymerer Grundgerüste von Anionenaustauschern Vorhersagen zur Selektivität in der IC zu treffen. Zu diesem Zweck werden 13 verschiedene Polymere untersucht, die alle mit der radikalischen Pfropfpolymerisation nach KALTZ funktionalisiert werden. Um eine möglichst große Bandbreite an Materialien abzudecken, werden hydrophobe (BDDMA) und hydrophile (GDMA) Methacrylatpolymere, verseifte und nicht verseifte TAIC-Polymere und das Standardpolymer DVB-EVB in die Betrachtungen einbezogen (vergl. Tabelle 76). Nach der Ermittlung von Kenndaten mit den drei oben genannten Methoden soll überprüft werden, ob eine Korrelation mit der Bromatselektivität und gegebenenfalls mit der Flouridretention in der IC besteht.

Tabelle 76: Polymerchargen für die vertiefenden Untersuchungen zur Hydrophilie.

Polymercharge	Polymer	Funktionalisierung	A_s (Polymer) / m ² /g	α (BrO ₃ ⁻ /Cl ⁻)	k' (F ⁻)
LMP_110	DVB-EVB	VB-DEMA nach KALTZ	1169	~1,50	0,49
LMP_008	BDDMA	VB-DEMA nach KALTZ	1197	1,20	0,12
LMP_021	BDDMA	VB-DEMA nach KALTZ	1285	1,14	0,27
LMP_036	BDDMA	VB-DEMA nach KALTZ	884	1,27	0,25
LMP_066	BDDMA	VB-DEMA nach KALTZ	1022	1,06	-0,01
LMP_174	GDMA	VB-DEMA nach KALTZ	126	0,86	0,08
LMP_187	TAIC	VB-DEMA nach KALTZ	1113	1,44	0,59
LMP_188	TAIC	VB-DEMA nach KALTZ	910	1,33	0,42
LMP_193	GDMA	VB-DEMA nach KALTZ	113	0,97	0,20
LMP_194	GDMA	VB-DEMA nach KALTZ	112	0,94	0,26
LMP_198	GDMA	VB-DEMA nach KALTZ	74	0,87	0,07
LMF_029	TAIC-vers.	VB-DEMA nach KALTZ	1310	1,17	0,22
LMF_030	TAIC-vers.	VB-DEMA nach KALTZ	1023	1,40	-0,18

2. Untersuchung von Anionenaustauschern mittels *excess adsorption* von Wasser

Anhand dieses Untersuchungsansatzes soll ermittelt werden, welchen Einfluss die Polarität von Austauscheroberflächen auf die *excess adsorption* von Wasser hat. Zu diesem Zweck werden sechs verschiedene Austauscher untersucht, die auf hydrophilen Methacrylaten (GDMA) und TAIC (verseift und nicht verseift) basieren und mit unterschiedlichen Methoden funktionalisiert werden. Die Austauscher und deren Eigenschaften sind in Tabelle 77 dargestellt. Anhand der gewonnenen Daten soll eine Bewertung der hydrophilen Eigenschaften der Austauscher erfolgen und überprüft werden, ob ein Zusammenhang zwischen der Fähigkeit zur Lösemittelanreicherung und der Bromatselektivität in der IC besteht.

Tabelle 77: Austauscherchargen für die vertiefenden Untersuchungen zur Hydrophilie.

Polymer-charge	Austauscher	Polymer	Funktionalisierung	As (Austauscher) / m ² /g	α (BrO ₃ ⁻ /Cl ⁻)	k' (F ⁻)
LMP_190	DN138	GDMA	VB-DEMA	92	0,92	0,87
LMP_174	LMF_052	GDMA	NMP	101	0,89	0,37
LMP_139	AK-P-633	TAIC	VB-DEMA	803	1,26	0,85
LMP_188-vers.	LMF_038	TAIC	NMP	881	0,99	1,97
LMP_188-vers.	LMF_046	TAIC	VB-DEMA	941	1,40	-0,18
LMP_188-vers.	LMF_053	TAIC	NMP	876	0,90	1,75

3.5.1 Untersuchung von Polymeren vor ihrer Funktionalisierung mittels Methylen- und Eluentselektivität sowie der Bestimmung von *excess adsorption isotherms*

Die im Rahmen dieses Abschnitts zur Datenauswertung eingesetzten Methoden wurden bereits in Abschnitt 2.8.2 beschrieben. Die hier ermittelten Kenndaten werden mit den bisher verwendeten Selektivitätskoeffizienten von Toluol in Bezug auf Acetophenon und von Bromat in Bezug auf Chlorid zusammengeführt.

Für die Untersuchung der Methylen- und Eluentselektivität werden die logarithmierten Retentionsfaktoren der homologen Reihe der Alkylbenzole nach Gleichung (2.8-24) gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome aufgetragen und die Kenndaten der linearen Regression ermittelt. In Abbildung 114 sind die Auftragungen der Retentionsfaktoren für alle in Tabelle 77 gelisteten Polymere dargestellt.

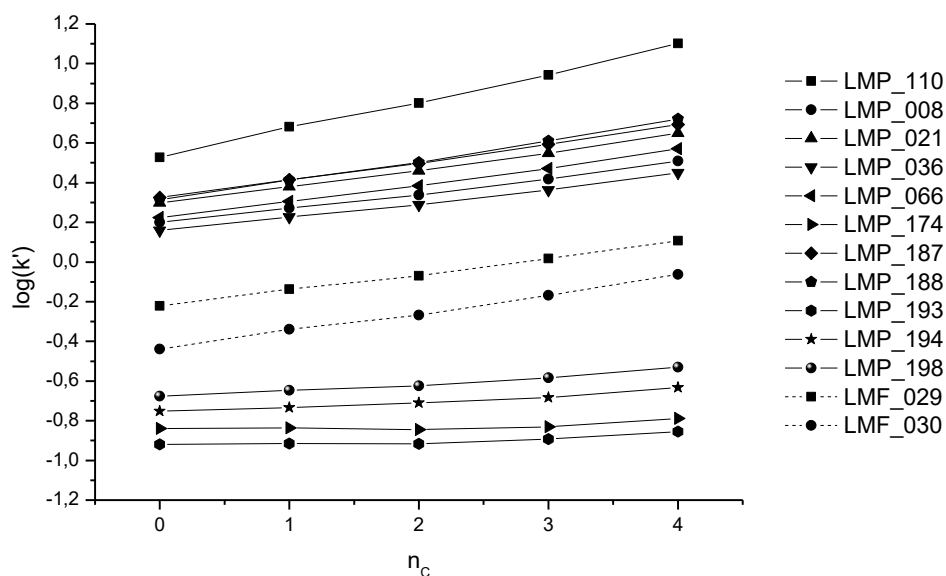


Abbildung 114: Logarithmierte Retentionsfaktoren in Abhängigkeit von der Methylengruppenanzahl der homologen Reihe der Alkylbenzole (C=0 bis C=4).

Tabelle 78 zeigt die Kenndaten, die aus der linearen Regression der oben abgebildeten Auftraggungen ermittelt wurden. S entspricht dabei der Steigung der Geraden und wird als quantitatives Maß für die Hydrophilie der untersuchten Polymere genutzt. Das hydrophobe DVB-EVB-Polymer LMP_110 dient mit $S=0,141$ als Bezugspunkt.

Tabelle 78: Kenndaten zur Bestimmung der Methylenselektivität ermittelt aus der linearen Regression der Datenpunkte in Abbildung 114.

Polymercharge	S_{n_c}	$\log k'_{c0}$	R^2
LMP_110	0,141	0,529	0,998
LMP_008	0,076	0,194	0,995
LMP_021	0,087	0,293	0,997
LMP_036	0,072	0,154	0,994
LMP_066	0,086	0,219	0,997
LMP_174	0,011	-0,849	0,408
LMP_187	0,091	0,322	0,998
LMP_188	0,101	0,310	0,998
LMP_193	0,015	-0,930	0,714
LMP_194	0,029	-0,760	0,946
LMP_198	0,035	-0,683	0,961
LMF_029	0,081	-0,223	0,997
LMF_030	0,092	-0,440	0,995

Eine in Bezug auf den Referenzwert von Poly-DVB-EVB geringer werdende Methylenselektivität ist gleichbedeutend mit einer erhöhten Hydrophilie der Oberfläche des untersuchten Polymers. Wie erwartet weisen alle untersuchten Polymere eine niedrigere Methylenselektivität als das Referenzpolymer auf. Als am wenigsten hydrophil sind die TAIC-Polymere LMP_187 und _188 einzustufen, deren Werte von S bei 0,091 und 0,101 liegen, am hydrophilsten sind die beiden reinen GDMA-Polymere LMP_174 und LMP_193 mit Werten von 0,011 und 0,015. Weiterhin zeigt die im Vergleich zu den nicht verseiften Polymeren LMP_187 und _188 herabgesetzte Methylenselektivität der Chargen LMF_029 sowie _030, dass durch die durchgeführte Verseifungsreaktion eine Hydrophiliesteigerung stattgefunden hat. Diese Ergebnisse bestätigen zunächst, dass eine qualitative Bewertung der Hydrophilie polymerer Säulenmaterialien anhand der Methylenselektivität möglich ist.

Für die Untersuchung der Eluentselektivität werden ebenfalls die logarithmierten Retentionsfaktoren der homologen Reihe der Alkylbenzole genutzt. In diesem Fall erfolgt die Auftragung nach Gleichung (2.8-20) gegen den Acetonitrilanteil im Eluenten. Aufgrund unzureichender chromatographischer Auflösung wurden die Messungen mit einem Acetonitrilanteil von 90% bei den Chargen LMP_174, _193, _194, _198, LMF_029 und _030 und zusätzlich die Messungen mit einem Anteil von 80% bei den Chargen LMP_174, _193, _194 und LMF_030 nicht in die Auswertung einbezogen. Tabelle 79 zeigt die Kenndaten, die aus der linearen Regression der Daten ermittelt wurden, wobei $-S$ der Steigung der Geraden entspricht, die als quantitatives Maß für die Empfindlichkeit der Trennung gegenüber der Eluentzusammensetzung und damit als Maß für die Hydrophilie der untersuchten Polymere genutzt wird. Das hydrophobe DVB-EVB-Polymer LMP_110 dient erneut als Bezugspunkt.

Tabelle 79: Kenndaten zur Bestimmung der Eluentselektivität ermittelt aus der linearen Regression der Auftragung der entsprechenden logarithmierten Retentionsfaktoren gegen den Acetonitrilanteil im Eluenten.

Polymercharge	Analyt	$-S$	$\log k'w$	R^2
LMP_110	Benzol	2,234	2,094	1,000
	Toluol	2,503	2,439	0,999
	Ethylbenzol	2,789	2,763	0,999
	<i>n</i> -Propylbenzol	3,087	3,115	0,999
	<i>n</i> -Butylbenzol	3,383	3,483	0,999

Fortsetzung Tabelle 77:

Polymercharge	Analyt	-S	log k'w	R ²
LMP_008	Benzol	2,602	1,995	0,991
	Toluol	2,838	2,236	0,994
	Ethylbenzol	3,076	2,474	0,996
	<i>n</i> -Propylbenzol	3,318	2,728	0,997
	<i>n</i> -Butylbenzol	3,554	2,990	0,998
LMP_021	Benzol	2,524	2,044	0,994
	Toluol	2,748	2,289	0,997
	Ethylbenzol	2,994	2,544	0,998
	<i>n</i> -Propylbenzol	3,244	2,814	0,999
	<i>n</i> -Butylbenzol	3,492	3,092	0,999
LMP_036	Benzol	2,632	1,973	0,990
	Toluol	2,860	2,204	0,993
	Ethylbenzol	3,108	2,443	0,995
	<i>n</i> -Propylbenzol	3,342	2,688	0,997
	<i>n</i> -Butylbenzol	3,576	2,944	0,998
LMP_066	Benzol	2,485	1,946	0,995
	Toluol	2,718	2,195	0,997
	Ethylbenzol	2,966	2,450	0,998
	<i>n</i> -Propylbenzol	3,223	2,724	0,999
	<i>n</i> -Butylbenzol	3,469	3,001	0,999
LMP_174	Benzol	3,404	1,562	0,983
	Toluol	3,688	1,764	0,984
	Ethylbenzol	4,004	1,978	0,986
	<i>n</i> -Propylbenzol	4,284	2,187	0,989
	<i>n</i> -Butylbenzol	4,466	2,354	0,992
LMP_187	Benzol	2,343	1,958	0,998
	Toluol	2,598	2,229	0,999
	Ethylbenzol	2,857	2,495	0,999
	<i>n</i> -Propylbenzol	3,123	2,783	0,999
	<i>n</i> -Butylbenzol	3,386	3,071	0,999

Fortsetzung Tabelle 77:

Polymercharge	Analyt	-S	log k'w	R ²
LMP_188	Benzol	2,296	1,918	0,999
	Toluol	2,570	2,214	0,999
	Ethylbenzol	2,823	2,482	0,999
	<i>n</i> -Propylbenzol	3,100	2,788	0,999
	<i>n</i> -Butylbenzol	3,373	3,093	0,999
LMP_193	Benzol	3,255	1,371	0,991
	Toluol	3,519	1,562	0,990
	Ethylbenzol	3,795	1,756	0,990
	<i>n</i> -Propylbenzol	4,055	1,959	0,994
	<i>n</i> -Butylbenzol	4,276	2,150	0,996
LMP_194	Benzol	2,898	1,286	0,993
	Toluol	3,172	1,494	0,997
	Ethylbenzol	3,403	1,680	0,997
	<i>n</i> -Propylbenzol	3,690	1,905	0,999
	<i>n</i> -Butylbenzol	3,904	2,102	1,000
LMP_198	Benzol	2,732	1,537	0,993
	Toluol	2,969	1,760	0,995
	Ethylbenzol	3,194	1,972	0,998
	<i>n</i> -Propylbenzol	3,434	2,206	0,998
	<i>n</i> -Butylbenzol	3,656	2,440	0,999
LMF_029	Benzol	3,665	2,257	0,963
	Toluol	3,760	2,421	0,975
	Ethylbenzol	3,933	2,618	0,983
	<i>n</i> -Propylbenzol	4,085	2,821	0,989
	<i>n</i> -Butylbenzol	4,235	3,027	0,994
LMF_030	Benzol	3,491	2,020	0,989
	Toluol	3,637	2,219	0,994
	Ethylbenzol	3,851	2,438	0,996
	<i>n</i> -Propylbenzol	4,040	2,668	0,998
	<i>n</i> -Butylbenzol	4,232	2,904	1,000

Die im Vergleich zum Referenzpolymer erhöhte Hydrophilie aller weiteren untersuchten Polymere wird durch die erhöhten Beträge der Steigungen der linearen Regression aller fünf Analyten bestätigt. Die deutlichste Steigerung der Hydrophilie zeigen, analog zu den Ergebnissen der Methylenselektivität, erneut die GDMA-Polymere LMP_174 sowie _193 und zudem die beiden verseiften TAIC-Chargen LMF_029 sowie _030. Die geringste Änderung der Hydrophilie im Vergleich zur Referenz zeigen erneut die beiden nicht verseiften TAIC-Chargen, deren Geradensteigungen $-S$ nahezu identisch zu denen des DVB-EVB-Polymers sind. Auch diese Ergebnisse zeigen zunächst, dass eine qualitative Bewertung der Hydrophilie anhand der Eluentselektivität möglich ist.

Basierend auf den Ergebnissen aus Abschnitt 3.2.9 soll die Anreicherung von Lösemitteln an Polymeroberflächen untersucht werden. Hierfür werden die *excess adsorption isotherms* von Wasser anhand der Gleichungen (2.8-25) und (2.8-26) bestimmt. Abbildung 115 zeigt die Überschussadsorption von Wasser für alle untersuchten Polymere (links). In der Abbildung rechts sind die vier GDMA-Chargen LMP_174, _193, _194 sowie _198 nicht abgebildet, um einen detaillierteren Blick auf die weiteren Chargen zu ermöglichen.

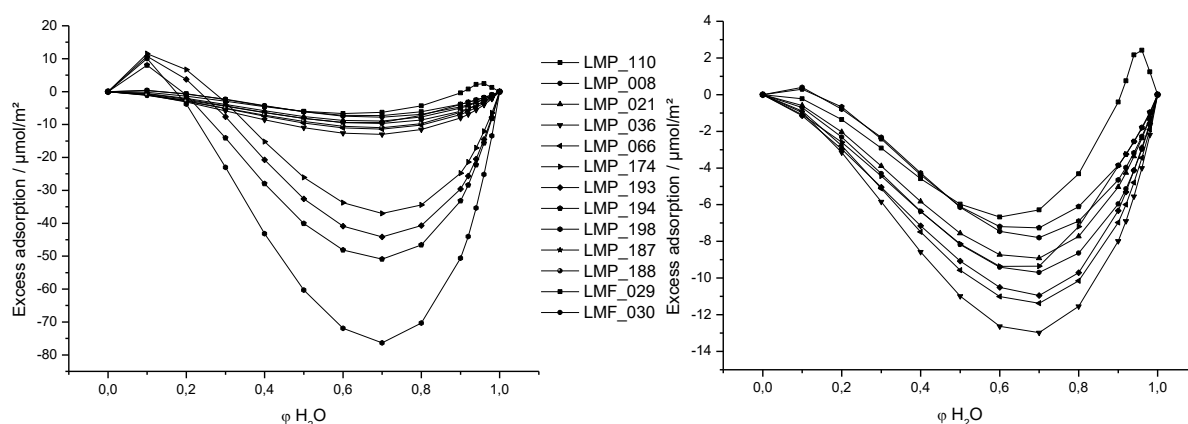


Abbildung 115: Überschussadsorption von Wasser aus Acetonitril an ausgewählten Polymeren.

Die Auftragungen zeigen für alle Polymere einen ähnlichen Verlauf, wobei das DVB-EVB-Referenzpolymer eine Ausnahme bildet. Die Forschungschargen zeigen eine Überschussadsorption von Wasser, wenn überhaupt, nur in acetonitrilreichen Eluenten bei ~10% Wasseranteil. Poly-DVB-EVB dagegen zeigt die Wasseradsorption in wasserreichen Eluenten (92 bis 98% Wasser mit Maximum bei 96%). Diese Beobachtung der Wasseranreicherung in Eluenten mit geringen Wasseranteil deckt sich mit den Ergebnissen von BUSZEWSKI et al. aus dem Jahr 2013. Die Autoren beschrieben eine starke Anreicherung von Wasser an stationäre Phasen mit polaren funktionellen Gruppen bei der Nutzung wasserarmer binärer Eluenten.^[23]

Die bis hierher dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die ersten beiden Methoden (Methylen- und Eluentselektivität) geeignet sind, um Änderungen der Hydrophilie von Säulenmaterialien qualitativ zu erfassen, während die Überschussadsorption von Wasser als Erklärungsansatz für unterschiedliche hydrophile Eigenschaften und damit für Veränderungen der Selektivität herangezogen werden kann.

Abbildung 116 zeigt die Auftragung der Selektivitätskoeffizienten aus HPLC und IC gegen die Methylen- und Eluentselektivität der Polymere (links) und die Abhängigkeit der Methylen- und Eluentselektivität vom Sauerstoffgehalt der Polymere (rechts). Die unterbrochene Linie markiert den Wert von $\alpha=1$, ab dem eine Umkehr von Bromat- und Chloridretention stattfindet. Die Datenpunkte der unbehandelten Polymerchargen sind in der zweiten Abbildung als gefüllte Quadrate dargestellt, die verseiften TAIC-Chargen als unausgefüllte Kreise.

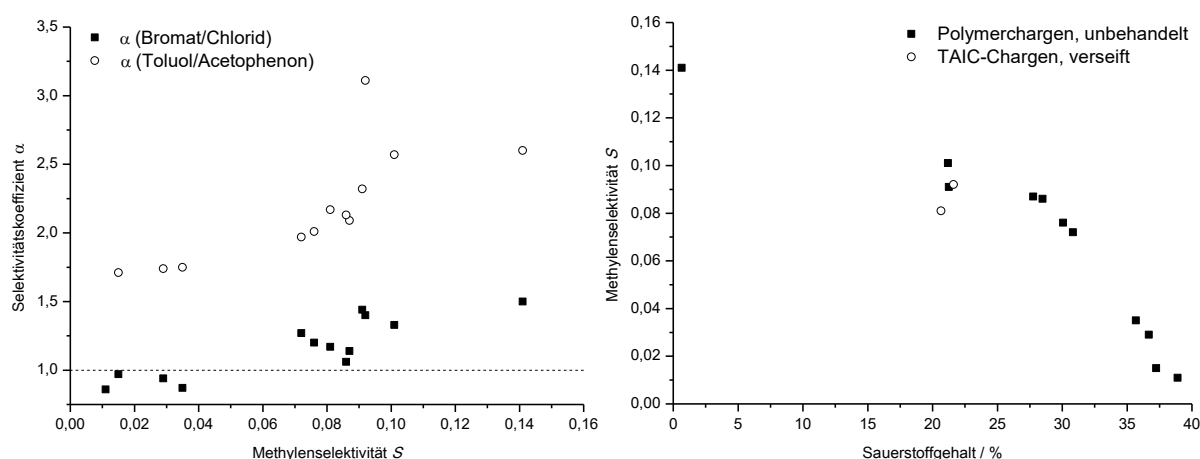


Abbildung 116: Korrelation der Selektivitätskoeffizienten aus IC und HPLC mit der Methylen- und Eluentselektivität der Polymere (links). Abhängigkeit der Methylen- und Eluentselektivität vom Sauerstoffgehalt der Polymere (rechts).

Es zeigt sich eine Korrelation zwischen der Selektivität in IC sowie in der HPLC und der Methylen- und Eluentselektivität, wobei die Abhängigkeit in der HPLC deutlicher ist. Zudem zeigt sich, dass die sehr hydrophilen Polymere, deren zugehörige Austauscher für eine Elution von Bromat vor Chlorid sorgen, eine Gruppe bilden und mit Abstand die niedrigsten Werte von S aufweisen. Da keine mathematische Abhängigkeit des einen Parameters vom anderen erkennbar ist, kann hieraus lediglich eine qualitative Information abgeleitet werden. Polymere, deren Methylen- und Eluentselektivität sehr gering ist, zeigen bei anschließender gleichartiger Funktionalisierung im Vergleich zu Polymeren mit größeren Werten von S am ehesten den gewünschten Wechsel der Elutionsreihenfolge von Bromat und Chlorid. Je größer S wird, desto weniger ist zu erwarten, dass ein Austauscher in der IC die gewünschten hydrophilen Eigenschaften zeigt.

Bei der in den vorherigen Kapiteln durchgeführten systematischen Betrachtung der Bromat- und Acetophenonselektivität konnte keine eindeutige Korrelation zwischen den Werten von α und dem Sauerstoffgehalt der eingesetzten Polymere gefunden werden. Bei Betrachtung der Auftragung der Methylenselektivität der hier untersuchten Polymerchargen gegen den Sauerstoffgehalt zeigt sich dagegen der Trend, dass ein höherer Sauerstoffanteil im Vergleich zum Referenzpolymer mit kleineren Werten von S und damit mit einer erhöhten Hydrophilie einhergeht. Eine Ausnahme bilden die beiden durch Verseifung modifizierten Polymerchargen.

Abbildung 117 zeigt die Auftragung der Selektivitätskoeffizienten aus HPLC und IC gegen die Eluentselektivität $-S$ der Polymere (links) und die Abhängigkeit der Eluentselektivität vom Sauerstoffgehalt der Polymere (rechts). Die abweichenden Werte der verseiften TAIC-Chargen LMF_029 und LMF_030 sind als unausgefüllte Datenpunkte dargestellt.

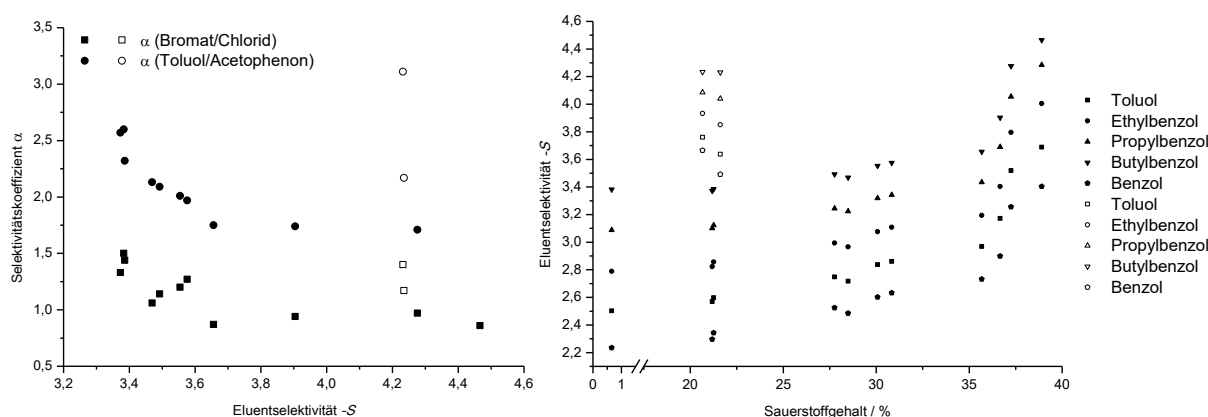


Abbildung 117: Korrelation der Selektivitätskoeffizienten aus IC und HPLC mit der Eluentselektivität der Polymere am Beispiel von Butylbenzol (links). Abhängigkeit der Eluentselektivität vom Sauerstoffgehalt der Polymere (rechts).

Auch hier zeigt sich eine Korrelation zwischen der Selektivität in der IC sowie in der HPLC und der Eluentselektivität, wobei die Abhängigkeit in der HPLC erneut deutlicher ist. Im Gegensatz zur Methylenselektivität ist keine Gruppierung der vier Chargen, auf denen Bromat vor Chlorid eluiert, möglich, da deren Werte von $-S$ über einen weiten Größenbereich verteilt sind. Wird die Auftragung der Eluentselektivität gegen den Sauerstoffgehalt der Polymere betrachtet, zeigt sich analog zur Methylenselektivität ebenfalls ein Trend bezüglich der Hydrophilie. Mit steigendem Sauerstoffanteil im Polymer steigt der Betrag von $-S$ in den meisten Fällen und für die meisten der fünf Analyten im Vergleich zum Referenzpolymer an, was gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Hydrophilie ist. Ausnahmen bilden auch hier erneut die beiden durch Verseifung modifizierten TAIC-Polymere (unausgefüllte Datenpunkte in der Abbildung).

Da sowohl die Kenndaten der Eluentselektivität als auch die der Methylenselektivität unterschiedlicher polymerer Grundrüste augenscheinlich eine Voraussage über deren Selektivitätseigenschaften in der IC zulassen, erscheint eine Kombination beider Parameter zur Bestätigung dieser Annahme sinnvoll. Abbildung 118 zeigt die Auftragung der Eluent- gegen die Methylenselektivität für alle untersuchten Polymerchargen und alle fünf Analyten. Die unausgefüllten Datenpunkte repräsentieren erneut die modifizierten TAIC-Polymere.

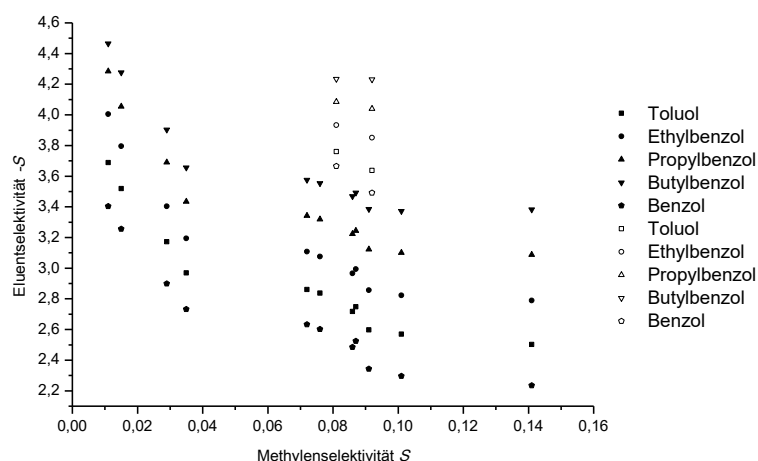


Abbildung 118: Korrelation von Eluent- und Methylenselektivität. Unausgefüllte Datenpunkte: LMF_029 und LMF_030.

Sehr große Beträge von $-S$ in Kombination mit kleinen Werten von S stehen für Austauscher, auf denen Bromat vor Chlorid eluiert. Beim Vorliegen mittelgroßer Werte beider Parameter ist keine eindeutige Unterscheidung in Bezug auf die Bromatselektivität der Austauscher möglich, lediglich die Feststellung, dass der Wert des Selektivitätskoeffizienten α von Bromat in Bezug auf Chlorid größer als 1 ist. Bei kleinen Beträgen von $-S$ und großen Werten von S findet sich das hydrophobe Referenzpolymer.

Beim Vergleich der Abhängigkeit der Selektivitätskoeffizienten aus der IC- und HPLC-Anwendung (Abbildung 116 und Abbildung 117) zeigt sich, dass die Methylenselektivität im Vergleich mit der Eluentselektivität besser geeignet ist, um anhand von Eigenschaften des Grundpolymers Vorhersagen über Selektivitätseigenschaften in der IC zu treffen.

Ein Erklärungsansatz für die unterschiedlichen Retentionseigenschaften von Austauschern, die auf verschiedenartigen polymeren Grundgerüsten basieren, ist die Adsorption von Wasser. Da aus der Ionenchromatographie bekannt ist, dass die unterschiedliche Hydratisierung von Austauschergruppen Selektivitätsunterschiede verursacht^[196], liegt der Schluss nahe, dass dies auch auf das polymere Grundgerüst zutreffen könnte. In Abbildung 119 ist die Abhängigkeit

der Selektivitätskoeffizienten vom maximalen Wert der Wasseradsorption an der Polymeroberfläche dargestellt. Die unterbrochene Linie bei $y=1$ markiert die Umkehr von Bromat- und Chloridretention.

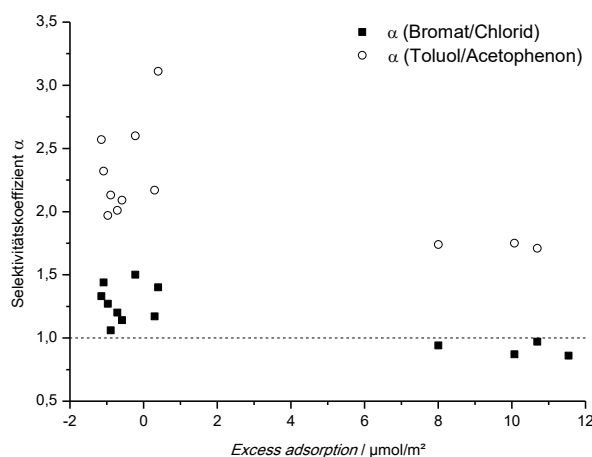


Abbildung 119: Abhängigkeit der Selektivitätskoeffizienten aus IC und HPLC vom Maximum der Überschussadsorption von Wasser aus einem binären Acetonitril-Wasser-Eluenten.

Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde für das Referenzpolymer nicht dessen maximaler Wert, der im Bereich des hohen Wasseranteils im Eluenten liegt, genutzt, sondern der höchste Wert bei einem geringen Wasseranteil, da dort auch die Maximalwerte der anderen Polymere liegen. Die untersuchten Polymere lassen sich anhand der Auftragung in zwei Gruppen unterteilen. Die erste Gruppe umfasst alle Chargen, auf deren zugehörigen Austauschern Chlorid vor Bromat eluiert, die zweite Gruppe umfasst die Chargen, bei denen die Elutionsreihenfolge umgekehrt ist oder mindestens eine Coelution vorliegt. Es wird deutlich, dass eine in der IC-Anwendung durch die Elution von Bromat vor Chlorid erkennbare Erhöhung der Hydrophilie durch die Fähigkeit der Grundpolymere zur Anreicherung von Wasser an der Oberfläche hervorgerufen wird. Diese Grundpolymere zeigen einen Maximalwert der Überschussadsorption im niedrigen zweistelligen mikromolaren Bereich, während die wenig hydrophilen Grundgerüste negative Werte aufweisen oder Werte, welche nur marginal über Null liegen. Die gruppenweise Abhängigkeit der Selektivität von der Wasseranreicherung am Grundpolymer zeigt sich auch in der HPLC-Anwendung anhand des Selektivitätskoeffizienten von Toluol in Bezug auf das hydrophilere Molekül Acetophenon.

Da in der Literatur beschrieben wird, dass auch die Fluoridretention von der Hydrophilie des eingesetzten Säulenmaterials abhängt, zeigt Abbildung 120 die Auftragung des Retentionsfaktors von Fluorid gegen die maximale Wasseradsorption der eingesetzten Grundpolymere.

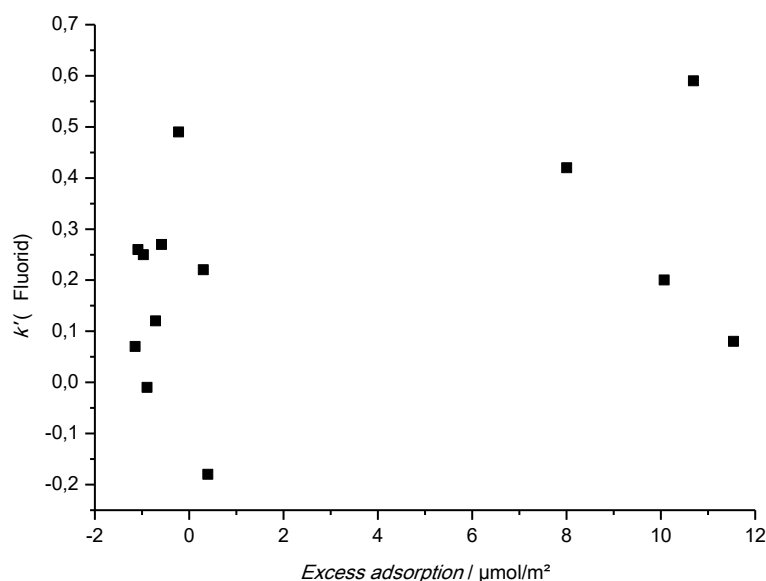


Abbildung 120: Abhängigkeit des Retentionsfaktors von Fluorid vom Maximum der Überschussadsorption von Wasser aus einem binären Acetonitril-Wasser-Eluenten für nicht funktionalisierte Polymere.

Es zeigt sich kein Trend bezüglich einer Abhängigkeit der Retention von Fluorid vom Maximum der Wasseradsorption der eingesetzten Grundpolymere. Anhand der vorliegenden Daten kann somit nicht bestätigt werden, dass Fluorid durch eine erhöhte Neigung der Trägermaterialien zur Adsorption von Wasser eine verstärkte Retention erfährt. Es lässt sich schließen, dass anhand von Adsorptionseigenschaften der für die Herstellung von Anionenaustauschern eingesetzten Polymere keine Vorhersagen über die Fluoridretention getroffen werden können. Ein möglicher Zusammenhang zwischen Fluoridretention und Wasseradsorption der finalen Austauschersäulen wird im folgenden Abschnitt betrachtet.

3.5.2 Untersuchung von Anionenaustauschern mittels der Bestimmung von *excess adsorption isotherms*

Die im Rahmen dieses Abschnitts zur Datenauswertung eingesetzte Methode wurde bereits in Abschnitt 2.8.2 beschrieben. Auch die hier ermittelten Kenndaten werden mit den bisher verwendeten Selektivitätskoeffizienten von Bromat in Bezug auf Chlorid aus der IC-Anwendung zusammengeführt.

Auch für die Untersuchung der Anreicherung von Lösemitteln an Austauschoberflächen (vergl. Tabelle 77) werden die Überschussadsorptionsisothermen von Wasser anhand der Gleichungen (2.8-25) und (2.8-26) bestimmt. Abbildung 121 zeigt die *excess adsorption isotherms* von Wasser für alle untersuchten Anionenaustauscher.

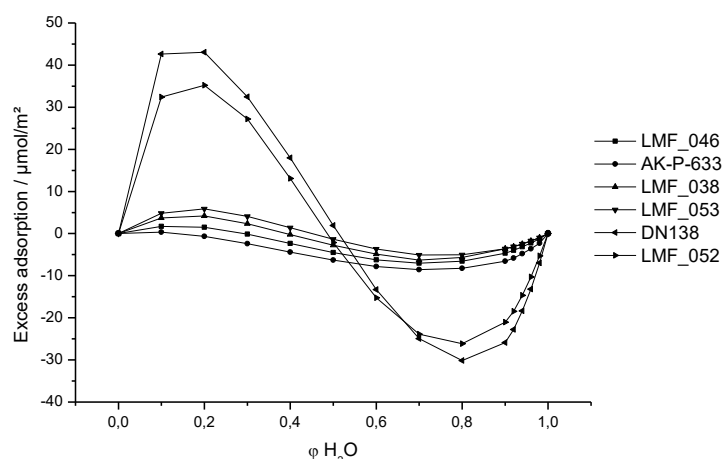


Abbildung 121: Überschussadsorption von Wasser aus Acetonitril der ausgewählten Austauscher.

Analog zu den Isothermen der polymeren Grundgerüste in Abbildung 115 zeigt sich auch für die sechs untersuchten Anionenaustauscher ein gleichartiger Kurvenverlauf. Auch hier zeigen alle Chargen die maximale Wasseradsorption in Eluenten mit geringem Wasseranteil (10 bis 20%). Die ausgeprägteste Adsorption ist bei den beiden Austauschern zu verzeichnen, die auf dem hydroxygruppentragenden GMDA-Polymer basieren (DN138 und LMF_052), während die vier TAIC-Chargen eine deutlich geringe Adsorption zeigen. Die niedrigsten Werte finden sich bei den mit VB-DEMA funktionalisierten Chargen LMF_046 sowie AK-P-633, die mit BDDGE modifizierten und mit NMP funktionalisierten Chargen LMF_038 und _053 zeigen eine etwas stärkere Wasseradsorption.

Die Auswertung der Überschussadsorption an den Oberflächen von Austauschern zeigt, dass, unabhängig vom Grundpolymer und der Funktionalisierungsmethode, generell eine Wasseradsorption stattfindet. Tabelle 80 vergleicht die Werte der Grundpolymere und Austauscher.

Tabelle 80: Vergleich der maximalen Wasseradsorption von Grundpolymeren und Austauschern.

Polymer-charge	maximale H ₂ O-Adsorption / $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Polymer)	maximale H ₂ O-Adsorption / $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Austauscher)
LMP_174	11,5	35,2 (LMF_052)
LMF_030	0,4	4,2 (LMF_038); 1,7 (LMF_046); 5,9 (LMF_053)

Der Vergleich der Maximalwerte zeigt, dass die Umsetzung nicht funktionalisierter Polymere zu Anionenaustauschern mit einer gesteigerten Fähigkeit zur Wasseranlagerung einhergeht. Dies gilt nicht nur bei gleichartiger (LMF_038 und _053), sondern auch bei unterschiedlicher

Funktionalisierung (LMF_046), was auf die Einführung der geladenen funktionellen Gruppen für den Anionenaustausch zurückführbar ist.

Zur Ermittlung einer möglichen Abhängigkeit der Bromatselektivität in der IC von der maximalen Wasseradsorption der sechs Austauscherchargen, wie sie für die Grundpolymere bereits festgestellt wurde, erfolgt die in Abbildung 119 dargestellte Auftragung. Die unterbrochene Linie bei $y=1$ markiert erneut die Umkehr von Bromat- und Chloridretention.

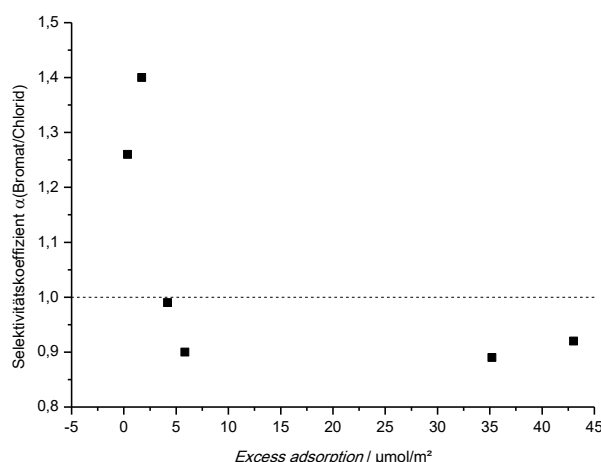


Abbildung 122: Abhängigkeit der Bromatselektivität vom Maximum der Überschussadsorption von Wasser aus einem binären Acetonitril-Wasser-Eluenten.

Es zeigt sich keine derartig eindeutige Tendenz bezüglich der Bromatselektivität, wie es bei den nicht-funktionalisierten Polymeren der Fall ist. Zwar weisen die vier Chargen, auf denen Bromat vor Chlorid eluiert, die stärkste Wasseradsorption auf ($4,2 \mu\text{mol/m}^2$, $5,8 \mu\text{mol/m}^2$, $35,2 \mu\text{mol/m}^2$ und $43,0 \mu\text{mol/m}^2$), die beiden Chargen, deren Werte von α größer 1 sind, liegen jedoch sehr nah an den ersten beiden Chargen mit α kleiner 1. Es lässt sich zwar auch hier der Trend ableiten, dass mit verstärkter Fähigkeit zur Wasseradsorption die Selektivität für Bromat geringer ist, da die Hydrophilie der Austauscher steigt, eine quantitative Bewertung ist jedoch nicht möglich. Um einen möglicherweise vorhandenen Übergangswert der maximalen Wasseradsorption zu definieren, ab dem sich die Elutionsreihenfolge von Bromat und Chlorid umkehrt, ist eine umfangreichere Datenlage vonnöten. Hierfür müssten weitere Austauscher mit unterschiedlicher Bromatselektivität und unterschiedlichsten polymeren Grundgerüsten untersucht werden.

Da im Rahmen der Betrachtung des Einflusses der Grundpolymere auf die Fluoridretention keine Abhängigkeit festgestellt werden konnte, erfolgt an dieser Stelle die Betrachtung von

funktionalisierten Polymeren. Abbildung 123 zeigt die Auftragung der Retentionsfaktoren von Fluorid gegen die maximale Wasseradsorption von finalen Anionenaustauschern.

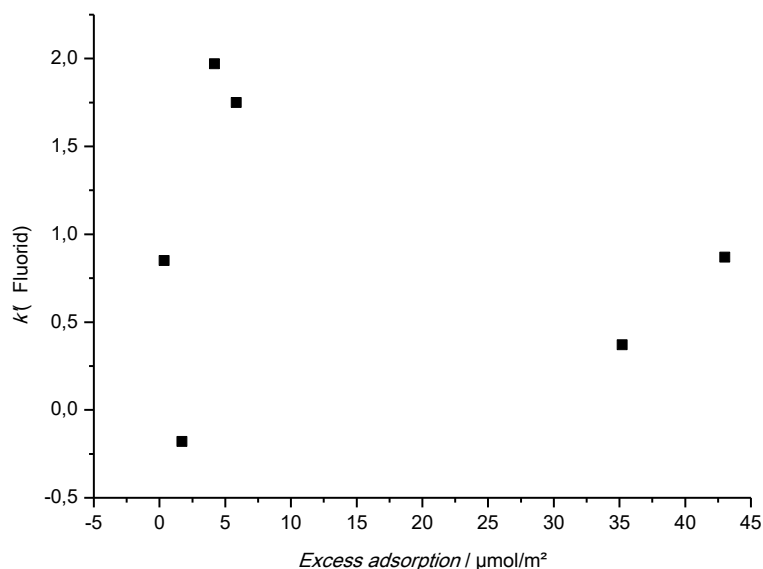


Abbildung 123: Abhängigkeit des Retentionsfaktors von Fluorid vom Maximum der Überschussadsorption von Wasser aus einem binären Acetonitril-Wasser-Eluenten für Anionenaustauscher.

Erneut liegt kein Trend bezüglich der Abhängigkeit der Fluoridretention von der Wasseradsorption vor. Auch hier lässt sich schließen, dass anhand von Adsorptionseigenschaften der eingesetzten Austauscher keine Vorhersagen über die Fluoridretention getroffen werden können. Möglicherweise ist die Art der Bestimmung der *excess adsorption* von Wasser nicht geeignet, um das Retentionsverhalten von Fluorid abzubilden. Die Wasseradsorption wurde im HPLC-Modus unter Verwendung eines binären, organisch-wässrigen Eluenten ohne ionische Zusätze ermittelt und nicht im IC-Modus. In Abschnitt 2.8.2 wurden Methoden beschrieben, die zur Bestimmung der Wasseradsorption direkt an Ionenaustauschern eingesetzt werden können, ohne mit einem anderen LC-Modus zu arbeiten. Eine Erweiterung der Charakterisierung von Austauschern in Bezug auf ihre Neigung zur Adsorption von Wasser scheint daher sinnvoll, um das Verhalten von Fluorid näher untersuchen können.

3.5.3 Fazit zur vertiefenden Untersuchung der Polymer- und Austauscherhydrophilie

Die vertiefenden Untersuchungen zur Hydrophilie wurden anhand von 13 verschiedenen Polymeren sowie sechs verschiedenen Anionenaustauschern, welche alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisiert wurden, durchgeführt. Es kamen unterschiedlichste polymere

Grundgerüste (Methacrylatpolymere: hydrophob - BDDMA und hydrophil – GDMA; TAIC-Polymere: verseift und nicht verseift; Standardpolymer: DVB-EVB) sowie verschiedenartige funktionalisierte Anionenaustauscher (radikalische Pfropfpolymerisation und ATRP: VB-DEMA, Substitution: NMP) zum Einsatz.

Die Betrachtung der nicht funktionalisierten Polymere erfolgte anhand der Methylen- und Eluentselektivität sowie der Bestimmung der maximalen Wasseradsorption an der Polymeroberfläche. Es zeigt sich, dass sowohl die Methylen- als auch die Eluentselektivität geeignet sind, um Hydrophilieunterschiede von Polymeren in Bezug auf ein Referenzpolymer zu ermitteln. In Bezug auf die Selektivitäten in der IC und der HPLC liegt eine Abhängigkeit von Methylen- und Eluentselektivität vor, wobei der Trend in der HPLC deutlicher ist. Ausnahmen bilden die verseiften TAIC-Polymere. Anhand der Methylen-selektivität ist eine eindeutigere Unterteilung der Polymere in zwei Gruppen möglich, von der eine die Elution von Bromat vor Chlorid hervorruft. Die Bestimmung der maximalen Wasseradsorption liefert eine Erklärung für die unterschiedliche Hydrophilie der untersuchten Polymere. Es liegt eine unterschiedlich stark ausgeprägte Fähigkeit der unterschiedlichen Grundgerüste zur Wasseradsorption vor, anhand derer deutlich wird, dass diese Wasserschicht für Selektivitätsunterschiede in HPLC und IC sorgt. Generell lässt sich aus allen Ergebnissen ableiten, dass die Kombination der drei Charakterisierungsmethoden die eingangs des Abschnitts erwähnte angestrebte Vorhersage zur Hydrophilie/Selektivität von Polymergrundgerüsten in der IC möglich macht, ohne dass bereits ein finaler Austauscher vorliegt.

Die Betrachtung der Austauscher erfolgte anhand der maximalen Wasseradsorption an der Polymeroberfläche. Es zeigt sich, dass die finalen Austauscher im Vergleich zu den nicht-funktionalisierten Grundgerüsten eine höhere Menge an Wasser adsorbieren können. Weiterhin zeigt sich ein leichter Trend bezüglich des Maximalwertes der Wasseradsorption und der Bromatselektivität. Größere Mengen an Wasser auf der Polymeroberfläche sorgen demnach für eine höhere Hydrophilie und damit für eine verminderte Bromatselektivität. Für die Bestätigung dieser These ist jedoch eine umfangreichere Datenlage vonnöten.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit allen Aspekten der Herstellung polymerer Säulenmaterialien, welche als Anionenaustauscher für den Einsatz in der Ionenchromatographie bestimmt sind. Der Gesamtprozess der Säulenherstellung umfasste dabei die Herstellung poröser Polymerpartikel, die im Vergleich zu einem DVB-EVB-Referenzpolymer hydrophilere Eigenschaften aufweisen, die vollständige Charakterisierung ebendieser Polymere sowie die Funktionalisierung chromatographietauglicher Chargen zur Erzeugung von Anionenaustauschern, welche ebenfalls einer Charakterisierung unterzogen wurden. Die anhand der durchgeführten Polymersynthesen und Charakterisierungsexperimente gewonnenen Erkenntnisse erweitern zum einen das Verständnis der Möglichkeiten und Grenzen des UGELSTAD-Verfahrens bei der Herstellung hydrophiler Polymere und zum anderen das Verständnis der Bromatselektivität von Anionenaustauschersäulen.

Für die Synthese von Polymerpartikeln auf Basis nicht styrolischer Monomere mit dem etablierten UGELSTAD-Prozess wurde auf Vorarbeiten von SCHÜTZE (2004) und LUNGFELD (2014) zurückgegriffen, die sich im Wesentlichen mit der Nutzung methacrylischer Monomere^[13] sowie der Variation von Porositäts- und Polaritätseigenschaften^[19] beschäftigten.

Für die Durchführung der hier vorgestellten Synthesen war zunächst die Auswahl geeigneter Monomere vonnöten. Diese erfolgte in Anlehnung an die Ergebnisse der oben genannten Vorarbeiten anhand verschiedener Löslichkeitseigenschaften der Monomere (Octanol-Wasser-Koeffizient, HILDEBRAND-Löslichkeitsparameter, Wasserlöslichkeit). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die Betrachtung der Löslichkeitsparameter nach HILDEBRAND zur Abschätzung der Kompatibilität von Monomer-Porogen-Gemischen entgegen der Ergebnisse von SCHÜTZE nicht aussagekräftig genug ist. So führte das System aus TAIC ($\delta=29,2 \text{ MPa}^{1/2}$), Vinylhexanoat und Butylacetat ($\delta=17,4 \text{ MPa}^{1/2}$) trotz der großen Differenz zwischen quervernetzendem Monomer und Porogen zu porösen Partikeln, deren Eigenschaften denen des Referenzpolymers gleichen. Im Gegensatz dazu führte der Einsatz des scheinbar gut geeigneten Porogens 1-Pentanol ($\delta=22,3 \text{ MPa}^{1/2}$) nicht zur Entstehung einer porösen Struktur bei der Polymerisation des Monomers TAC ($\delta=23,2 \text{ MPa}^{1/2}$). Beim System TAIC-Butylacetat entsprechen sich die weiteren Löslichkeitseigenschaften (Octanol-Wasser-Koeffizient: 2,2 und 2,3; Wasserlöslichkeit: 3,05 und 5,30 g/L), während sie beim System TAC-1-Pentanol stark abweichen (Octanol-Wasser-Koeffizient: 2,8 und 1,5; Wasserlöslichkeit: 0,31 und 22,0 g/L). Diese Ergebnisse zeigen, dass die alleinige Betrachtung einer

Löslichkeitseigenschaft nicht ausreichend ist, um die Kompatibilität von Reaktionskomponenten vorherzusagen. Auch eine vermeintlich zu hohe Löslichkeit von Monomeren und Porogenen in Wasser verhindert nicht deren erfolgreiche Verwendung im UGELSTAD-Prozess, wie nicht nur anhand des Monomers TAIC (3,05 g/L) gezeigt wurde. Auch die Methacrylate TEGDMA (3,6 g/L) und GDMA (10,0 g/L) konnten unter Verwendung eines Gemisches aus Toluol und Linalool zu chromatographietauglichen Polymeren umgesetzt werden, was zeigt, dass das von LUNGFIEL postulierte, enge Löslichkeitsfenster von 10 bis 1000 mg/L deutlich überschritten werden kann. Anhand dieser drei Polymere konnte gezeigt werden, dass das UGELSTAD-Verfahren durchaus für den Einsatz hydrophiler/polarer Monomere geeignet ist, insofern alle Komponenten des Reaktionssystems harmonieren. In zukünftigen Arbeiten gilt es, den Einfluss der einzelnen Löslichkeitseigenschaften auf die Einsetzbarkeit im UGELSTAD-Prozess systematisch zu untersuchen, um die Vorabauswahl neuer Monomere zu erleichtern.

Auch in Bezug auf die Qualität von Polymerchargen, welche die Morphologie, Agglomerationsneigung und Entstehung von Sekundärpartikeln umfasst, konnten neue Erkenntnisse gewonnen werden. Am Beispiel des Systems aus BDDMA ($18,4 \text{ MPa}^{1/2}$), Linalool/Toluol ($19,9 \text{ MPa}^{1/2}$) und PS ($18,7 \text{ MPa}^{1/2}$) zeigte sich, dass die Entstehung von kraterartigen Lochfehlstellen durch den Ausschluss des Saatlatex während der Quellung und Polymerisation, nicht unbedingt, wie von SCHÜTZE beschrieben wurde, auf den Einsatz eines zu polaren Porogens zurückführbar ist. Zudem führt der Einsatz eines unpolaren Porogens nicht unbedingt zur Ausbildung von Hohlkugeln, wie am Reaktionssystem PS, BDDMA und Toluol sichtbar wurde, sondern zur Entstehung von irregulär geformten Partikeln. Anhand der Porogenvariation für das Monomer TAC wurde festgestellt, dass die Porogene nicht ausschließlich für die Ausbildung poröser Strukturen im entstehenden Polymer verantwortlich sind, sondern auch maßgeblich die Qualität der erhaltenen Chargen in Bezug auf Partikelmorphologie, Agglomerationsneigung und Sekundärpartikel beeinflussen. Es konnte gezeigt werden, dass die Einordnung der Porogene nach ihrer Tendenz zur Wasserstoffbrückenbindung zumindest in Bezug auf die Chargenqualität von großer Bedeutung und daher bei der Lösemittelwahl nicht zu vernachlässigen ist.

Der Austausch des etablierten GOODWIN-Saatlatex durch einen Dispersionssaatlatex führt zu der Erkenntnis, dass auch Latices, die unter Verwendung eines Tensids hergestellt wurden, ohne dessen vollständige Entfernung im UGELSTAD-Prozess einsetzbar sind und effiziente Säulenmaterialien liefern können. Zwar beeinflussen Rückstände des Tensids die Eigen-

schaften der Polymerpartikel, da diese zusätzlich als Porogen wirken, dies geschieht jedoch nicht zum Nachteil der Partikeleigenschaften. Es wurde gezeigt, dass durch das Molekulargewicht des eingesetzten Saatlatex die Porengröße der Polymerpartikel steuerbar ist.

Für die Funktionalisierung der hergestellten hydrophilen Polymere zur Erzeugung von Anionenaustauschern wurde auf Arbeiten von KALTZ^[151], NEHLES^[245] und TRIPP^[246] zurückgegriffen. Es konnte gezeigt werden, dass die Trägermaterialien sowohl anhand verbliebener Doppelbindungen durch die Anwendung der radikalischen Pfropfpolymerisation, anhand einpolymerisierter Initiatorstellen durch die Anwendung der ATRP und anhand vorhandener oder zuvor erzeugter Hydroxygruppen durch eine nucleophile Substitution funktionalisierbar sind. Durch den Einsatz dreier unterschiedlicher Funktionalisierungstechniken konnten, basierend auf unterschiedlichen polymeren Grundgerüsten, Austauscher mit verschiedenen Austauscherfunktionalitäten erfolgreich hergestellt werden. Durch die Anwendung der radikalischen Pfropfpolymerisation gelang es, Polymethacrylate ohne reaktive Gruppe (beispielsweise Hydroxy- oder Epoxygruppen) zu funktionalisieren. Der Fokus der kommerziell erhältlichen und literaturbekannten IC-Säulen auf Methacrylatbasis liegt nach wie vor auf der Herstellung von Partikeln, die mindestens ein funktionelles Monomer für die anschließende Funktionalisierung enthalten. Der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Ansatz der Kombination eines nicht reaktiven Polymethacrylats mit der Einführung von Austauschergruppen durch die Pfropfpolymerisation ermöglicht somit eine größere Flexibilität bei der Herstellung von methacrylischen Säulenmaterialien. Die funktionalisierten Polymethacrylate zeigten mit allen Funktionalisierungsmethoden teilweise deutliche Kapazitätsverluste, während bei den TAIC-Polymeren mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen kein Abbauverhalten zu beobachten war. Die chemische Instabilität von Polymethacrylaten und die damit einhergehende Problematik für einen kommerziellen Einsatz konnte nicht umgangen werden. Die Funktionalisierung der TAC-Polymere blieb trotz des Einsatzes unterschiedlicher Methoden erfolglos. Da es sich zudem um kompakte Partikel kleinen Durchmessers ohne poröse Eigenschaften handelt, ist in zukünftigen Arbeiten deren Einsatz als *Core* für *Core-shell*-Partikel zu untersuchen. Im Rahmen der Funktionalisierung von Polymeren wurden zudem unterschiedliche Modifikationsreaktionen erfolgreich angewendet. So konnte die Hydrophilie verschiedener Polymere durch gezielte Hydrolyse und Verseifung reaktiver Gruppen nach der Polymerisation mit anschließender Umsetzung mit BDDGE erhöht werden.

Für die Charakterisierung der Polymere und Austauscher in Bezug auf ihre Morphologie, Porosität und Hydrophilie wurden zunächst die bewährten Methoden der Rasterelektronenmikroskopie, der iSEC sowie der HPLC und der IC erfolgreich eingesetzt.

Die Ermittlung der Porositätskenndaten konnte um die Methode der Stickstoffadsorption an Oberflächen erweitert werden. Es wurde gezeigt, dass der Vergleich von Kenndaten aus iSEC und Gasadsorption nur innerhalb eines Polymergrundgerüsts möglich ist. Zudem wurden die Beschränkungen der Adsorptionsmethode im Bereich der Mikro- und Makroporen anhand einer Gruppe von DVB-EVB-Polymeren unterschiedlicher Porosität bestätigt. Außerhalb dieser Einschränkungen nähern sich die Werte beider Methoden einander an, was eine Umrechnung von BET/BJH-Daten in iSEC-Daten in diesem Bereich möglich macht. Für die Bestätigung des vorgeschlagenen linearen Umrechnungsansatzes sollte eine Erweiterung der Datenlage anhand der Untersuchung zusätzlicher DVB-EVB-Polymere erfolgen. Zudem sollten Gruppen anderer Polymergrundgerüste mit unterschiedlichen Porositätswerten analysiert werden, um auch hier die Umrechnung der Daten beider Methoden zu ermöglichen. Die Betrachtung der Selektivitätseigenschaften in der HPLC und in der IC erfolgte zunächst anhand der relativen Retention zweier Analyten. Für die HPLC wurde das Analytenpaar Acetophenon/Toluol, für die IC das Analytenpaar Bromat/Chlorid ausgewählt. Um Selektivitätsunterschiede zu erklären, wurde die Annahme getroffen, dass ein höherer Sauerstoffgehalt des Grundpolymers mit einer erhöhten Hydrophilie in beiden Chromatographiearten einhergeht. Teilweise konnte eine Korrelation zwischen dem Sauerstoffgehalt der Grundpolymere und der Selektivität gefunden werden, die in der IC mitunter entgegengesetzt zur getroffenen Annahme verlief. In der HPLC-Anwendung dagegen bestätigte sich die These der Steigerung der Hydrophilie mit steigendem Sauerstoffgehalt. Weiterhin zeigten sich teilweise Abhängigkeiten der relativen Retention von der Polymeroberfläche, den unterschiedlichen polymeren Grundgerüsten, der eingesetzten funktionellen Gruppen und der angewendeten Funktionalisierungsmethode. Die Beobachtung dieser Phänomene konnte dadurch erklärt werden, dass den Selektivitätsunterschieden in der IC und der HPLC eine unterschiedlich starke Hydratisierung der verwendeten Säulenmaterialien zugrunde liegt. Diese These geht mit dem literaturbekannten Einfluss der Hydratisierung funktioneller Gruppen auf die Retention in der IC einher. Die Zusammenführung aller Erkenntnisse zeigte, dass für das angestrebte erweiterte Verständnis der Selektivitätseigenschaften vertiefende Untersuchungen sowohl von nicht-funktionalisierten Polymeren als auch von finalisierten Austauschern nötig sind.

Um den Einfluss der Hydrophilie nicht-funktionalisierter Polymere auf die Trenneigenschaften zugehöriger Anionenaustauscher zu bewerten und damit eine Vorhersage zur Selektivität von Polymergrundgerüsten zu ermöglichen, ohne dass bereits ein finaler Austauscher vorliegt, wurden aus HPLC-Experimenten gewonnene chromatographische Daten anhand dreier Methoden ausgewertet. Es wurde gezeigt, dass sowohl die Methylen- als auch die Eluentselektivität geeignet sind, um Hydrophilieunterschiede von Polymeren in Bezug auf ein Referenzpolymer zu ermitteln. In Bezug auf die relative Retention in IC und HPLC liegt eine Abhängigkeit von Methylen- und Eluentselektivität vor, wobei der Trend in der HPLC deutlicher ausgeprägt ist. Anhand der Methylenselektivität konnte eine Unterteilung der Polymere in zwei Gruppen vorgenommen werden, von denen die eine Gruppe diejenigen Chargen beinhaltet, auf denen Bromat vor Chlorid eluiert. Die Bestimmung der maximalen Wasseradsorption lieferte, wie zuvor angenommen, eine Erklärung für die unterschiedliche Hydrophilie der untersuchten Polymere. Die unterschiedlich stark ausgeprägte Fähigkeit der unterschiedlichen Grundgerüste zur Wasseradsorption sorgt für Selektivitätsunterschiede in HPLC und IC. Die Zusammenführung der Ergebnisse zeigte, dass die Kombination der drei Charakterisierungsmethoden die Vorhersage eines Trends bezüglich der Selektivität in der IC am nicht funktionalisierten Grundpolymer möglich macht.

Die Betrachtung finalisierter Austauscher erfolgte ebenfalls anhand der maximalen Wasseradsorption an der Polymeroberfläche. Es wurde gezeigt, dass die Austauscher im Vergleich zu den nicht-funktionalisierten polymeren Grundgerüsten eine erhöhte Wassermenge adsorbieren können. Weiterhin zeigt sich ein Trend bezüglich des Maximalwertes der Wasseradsorption und der Bromatselektivität. Größere Mengen an Wasser auf der Polymeroberfläche sorgen demnach für eine höhere Hydrophilie und damit für eine verminderte Bromatselektivität. Für die Bestätigung dieser These ist eine umfangreichere Datenlage zu generieren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden vertiefende Erkenntnisse zum UGELSTAD-Prozess, zur Funktionalisierung von hydrophilen Polymeren, zur Charakterisierung von Porosität und Hydrophilie sowie zu Einflussfaktoren auf die Bromatselektivität in der Ionenchromatographie gewonnen. Zukünftige Arbeiten sollten sich intensiv mit der Erweiterung der Datenlage bezüglich der Eigenschaften und der Vorhersage UGELSTAD-geeigneter Monomere und Porogene beschäftigen, um die Vorteile des Saatverfahrens bei der Herstellung hydrophiler Polymere optimal und effizient ausnutzen zu können. Um die Thesen bezüglich der Selektivitätsunterschiede untermauern zu können, sollte die Untersuchung weiterer Polymere erfolgen, deren Grundgerüste sich von denen in dieser Arbeit genutzten unterscheiden.

Die Anwendung weiterer Funktionalisierungsmethoden kann genutzt werden, um Austauscher unterschiedlicher Hydrophilie zu generieren und diese ebenfalls zur Bestätigung des Einflusses der Polymerhydratisierung auf die Selektivität zu nutzen. Die Untersuchung einer erweiterten Polymerbibliothek mittels HPLC-Methoden könnte die These einer Vorhersagbarkeit der Bromatselektivität am nicht-funktionalisierten Grundpolymer zusätzlich stützen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Polymerisationen

5.1.1 Synthese des Polystyrol-Saatlatex nach GOODWIN

Aufbau

Die Synthese erfolgt in einem Reaktor mit Heizmantel des Typs AP3 der Firma Applikon, die Bezeichnungen der einzelnen Bauteile sind in Tabelle 89 aufgelistet.

Vor dem Zusammenbau werden alle Bauteile des Reaktors gründlich gereinigt, mit Reinstwasser gespült und im Anschluss für 24 Stunden in Reinstwasser gelagert. Das Rührblatt mit dem kleineren Durchmesser (D45/D8 S) wird mit einem Abstand von exakt 12,5 cm vom Reaktordeckel an der Rührwelle angebracht, das größere Rührblatt (D47/D15 S) mit einem Abstand von exakt 19,0 cm. Der aufgebaute und verschlossene Reaktor wird mit Argon geflutet, die gesamte Synthese läuft unter Schutzgasatmosphäre ab.

Durchführung

In Tabelle 81 sind die Mengen der für die Saatlatexsynthese benötigten Reagenzien und Lösemittel zusammengefasst.

Tabelle 81: Für die Saatlatex-Synthese verwendete Chemikalien.

Verbindung	M / g/mol	n / mol	m / g	V / mL
Styrol	104,15	1,83	190,45	209,3
Natriumchlorid	58,44	0,04	2,40	
Kaliumperoxodisulfat	270,32	$1,66 \cdot 10^{-3}$	0,45	
Reinstwasser				1593

1153 mL Reinstwasser werden im auf 30 °C temperierten Reaktor vorgelegt und 2,40 g NaCl gelöst in 45 mL Reinstwasser hinzugegeben. Es wird mit 45 mL Reinstwasser nachgespült. Die Salzlösung wird im Anschluss für mindestens 30 Minuten bei einer Rührgeschwindigkeit von 500 rpm und starkem Argon-Gasstrom entgast. Nach dem Entgasen wird zunächst der Gasstrom verringert und die Rührerdrehzahl auf 400 rpm gedrosselt. Anschließend werden 190,45 g destilliertes Styrol über den Tropftrichter rasch hinzugetropft und dieser mit 250 mL Reinstwasser nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird nun mittels des Heizmantels auf 65 °C aufgeheizt und 30 Minuten bei dieser Temperatur temperiert. Die Rührerdrehzahl wird auf

500 rpm angehoben und 0,45 g KPS gelöst in 50 mL Reinstwasser zum Starten der Polymerisation zum Gemisch hinzugegeben, wobei mit weiteren 50 mL Reinstwasser nachgespült wird. Die Polymerisationsdauer beträgt 24 Stunden. Zum Abbruch der Reaktion wird der Reaktor vom Thermostaten getrennt.

Aufarbeitung

Die erhaltene weiße Polymeremulsion wird unmittelbar nach Ablauf der Reaktionszeit in ein eisgekühltes Becherglas überführt. Zur Abtrennung von agglomeriertem Polystyrol wird die Emulsion dreimal über in Glastrichter gestopfte Glaswolle filtriert. Die erste Filtration wird mit locker gestopfter Glaswolle durchgeführt, die Weiteren mit fester gestopfter Wolle.

Zur Entfernung von Salzurückständen und nicht umgesetztem Monomer wird die filtrierte Polymeremulsion im Anschluss durch Dialyse gereinigt. Die Emulsion wird hierfür in Dialyseschläuche überführt und gegen mit NaCl versetztes vollentsalztes Wasser (2 x 0,50 g, 1 x 0,25 g, 1 x 0,125 g NaCl pro Fass), vollentsalztes Wasser (vier Tage), bidestilliertes Wasser (zwei Wochen) und Reinstwasser dialysiert. Die Dialyse wird mittels UV/Vis-Spektroskopie bei einer Wellenlänge von 254 nm verfolgt. Ist keine Änderung der Extinktionswerte mehr erkennbar, wird die Polymeremulsion aus den Dialyseschläuchen entnommen und in eine 2 L-Glasflasche überführt. Der Saatlatex wird mit Reinstwasser auf 2 Liter aufgefüllt.

Um Schwebeteilchen zu entfernen, wird der Saatlatex in der 2 L-Glasflasche dreimal sedimentiert. Hierfür wird jeweils nach etwa zwei bis drei Monaten der trübe Überstand dekantiert und der Saatlatex erneut mit Reinstwasser versetzt. Vor der nächsten Sedimentation wird die Emulsion etwa zehn Minuten im Ultraschallbad homogenisiert.

5.1.2 Synthese des Polystyrol-Saatlatex (Dispersionspolymerisation)

Aufbau

Die Synthese erfolgt in einem 250 mL-Planflanschreaktor mit Heizmantel der Firma Rettberg, die Bezeichnungen der einzelnen Bauteile sind in Tabelle 89 aufgelistet.

Der zusammengebaute Reaktor wird im Vorfeld zur Synthese mit Argon geflutet. Die Polymerisation erfolgt unter Schutzgasatmosphäre.

Durchführung

In Tabelle 82 sind die Mengen der für die Dispersionspolymerisation benötigten Reagenzien und Lösemittel zusammengefasst.

Tabelle 82: Für die Saatlatexsynthese verwendete Chemikalien (Dispersionspolymerisation).

Verbindung	M / g/mol	n / mol	m / g	V / mL
Styrol	104,15	0,19	20,00	21,98
PVP-360	$\bar{M} = 360000$		3,20	
Azobis(isobutyronitril)	164,21	$2,44 \cdot 10^{-3}$	0,40	
Ethanol	46,07	1,95	90,00	114,03
Reinstwasser			10,00	10,00

90,00 g destilliertes Ethanol und 10,00 g Reinstwasser werden in einem Becherglas gemischt. Unter starkem Rühren wird langsam und portionsweise PVP-360 zugegeben. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur gerührt, bis eine klare Lösung vorliegt. Anschließend werden zunächst 20,00 g destilliertes Styrol und danach 400 mg AIBN zugegeben. Erneut wird das Gemisch gerührt, bis sich der Initiator vollständig gelöst hat.

Um die Polymerisation zu starten, wird das Reaktionsgemisch in den auf 70 °C temperierten und mit Argon gefluteten Reaktor überführt. Die Rührerdrehzahl wird auf 180 rpm eingestellt, die Polymerisationsdauer beträgt 22 Stunden. Zum Abbruch der Reaktion wird der Reaktor vom Thermostaten getrennt.

Um Saatlatices unterschiedlicher Partikelgrößen zu erhalten, wird der Anteil an Reinstwasser im Reaktionsmedium variiert, sodass die Gesamtmasse immer bei 100 g bleibt.

Aufarbeitung

Zur Entfernung von PVP und nicht umgesetztem Monomer wird der Saatlatex in mehreren Schritten zentrifugiert, emulgiert und gerührt. Die erhaltene weiße Polymeremulsion wird nach Abbruch der Reaktion in Zentrifugenröhrchen überführt. Die Emulsion wird bei 4500 rpm zentrifugiert, bis sich das Polystyrol abgesetzt hat und der Überstand dekantierbar ist. Der Rückstand wird mit 150 mL Ethanol versetzt und für 30 Minuten mit einem Hantelrührer gerührt. Dann wird die Emulsion erneut zentrifugiert. Dieser Vorgang wird noch einmal mit 150 mL Ethanol und anschließend zweimal mit jeweils 150 mL Reinstwasser durchgeführt. Nachdem die Emulsion das letzte Mal zentrifugiert wurde, wird der Rückstand mit Reinstwasser auf 200 mL aufgefüllt und nach dem Rühren für 30 Minuten im Ultraschallbad und für 15 Minuten mit dem Ultraschall-Homogenisator homogenisiert.

5.1.3 Synthese von DVB-EVB-Copolymeren nach UGELSTAD

Aufbau

Die Synthese erfolgt in Planflanschreaktoren mit Heizmantel der Firma Rettberg der Größen 250 und 500 mL, die Bezeichnungen der einzelnen Bauteile sind in Tabelle 89 aufgelistet.

Die aufgebauten und verschlossenen Reaktoren werden bereits vor Beginn der Polymerisation, also vor dem Einfüllen der ersten Reaktionskomponenten, mit Argon geflutet. Die gesamte Synthese läuft unter Schutzgasatmosphäre ab.

Durchführung

In Tabelle 83 sind die Mengen der für die UGELSTAD-Synthese benötigten Reagenzien und Lösemittel zusammengefasst.

Tabelle 83: Für die UGELSTAD-Synthese verwendete Chemikalien am Beispiel LMP_201.

Verbindung	M / g/mol	n / mol	m / g	V / mL
Polystyrol-Saatlatex LMSL_001	250400 (iSEC)	-	Trockenmasse Polystyrol: 1,47 g	Gesamtvolumen Latex in Wasser: 40 mL
Aceton	58,08			8
Divinylbenzol techn. (55%)	130,18	0,39	51,07	56
Toluol	92,14	0,98	90,48	104
VQE (enthält Perkadox SE-8 und SDS)	-	-	-	16
Natriumdodecylsulfat (SDS) gesamt	288,37	0,006	1,76	-
Diocanoylperoxid (Perkadox SE-8)	286,40	0,016	4,45	-
Nonylphenylethoxylat (Berol 267)	-	-	0,48	-
Reinstwasser				521

Die Herstellung von Polymeren nach dem UGELSTAD-Verfahren erfolgt in fünf Schritten. Exemplarisch wird hier die Ansatzgröße für die Herstellung der Polymercharge LMP_201 in einem 500 mL-Reaktor beschrieben. Dieses Polymer basiert auf dem GOODWIN-Saatlatex LMSL_001. Polymerisationen in 250 mL-Reaktoren werden entsprechend herunterskaliert.

1. Vorlage

97 mL zuvor entgastes Reinstwasser werden im auf 30 °C temperierten Reaktor vorgelegt und bei einer Rührgeschwindigkeit von 150 rpm und starkem Schutzgasstrom für mindestens 10 Minuten weiter entgast. Der Saatlatex mit einem Polystyrolgehalt von 36,8 mg/mL wird unter Eiskühlung im Ultraschallbad für etwa 15 Minuten homogenisiert. 40 mL des homogenisierten Saatlatex werden in den Reaktor überführt und dieser für rund vier Stunden temperiert.

2. Herstellung der Vorquellemulsion

17,36 g Dioctanoylperoxid und 2,20 g Natriumdodecylsulfat werden in einem Becherglas mit 62,40 g Reinstwasser vermischt. Die erhaltene Mischung wird bei 45 °C im Wasserbad für etwa 15 Minuten gerührt. Im Anschluss wird das Gemisch mit einem Dispergierwerkzeug bei 43 °C für 23 Minuten mit folgenden Geschwindigkeiten weiter emulgiert: 1 Minute – 11000 rpm, 1 Minute – 13000 rpm, 1 Minute – 16000 rpm, 5 Minuten – 19000 rpm, 10 Minuten – 22000 rpm, 5 Minuten – 24000 rpm. Die erhaltene weiße Suspension wird nun in einen Spalt-Hochdruckhomogenisator überführt und zunächst fünf Minuten ohne Gegendruck auf 35 °C temperiert. Dann wird der Spalt geschlossen und die Emulsion 30 Minuten bei 500 bar sowie min. 120 Minuten bei 700 bar homogenisiert. Die bläulich schimmernde Emulsion wird mit Hilfe des Lichtmikroskops kontrolliert und ist verwendbar, wenn keine sichtbaren Tröpfchen mehr zu erkennen sind.

3. Vorquellen

16 mL der frisch hergestellten Vorquellemulsion werden in den temperierten Reaktor pipettiert. Anschließend wird die Rührgeschwindigkeit auf 250 rpm erhöht und es erfolgt die Zugabe von 8 mL Aceton, welches im Messzylinder mit Reinstwasser auf 32 mL aufgefüllt wurde, über einen Tropftrichter. Die Rührgeschwindigkeit wird danach auf 125 rpm gesenkt und der Saatlatex für 14,5 Stunden vorgequollen. Durch Anlegen eines Unterdrucks von etwa 250 mbar für ca. 15 Minuten wird das Aceton nach dem Vorquellen wieder aus dem Reaktor entfernt.

4. Quellen

In einem Becherglas werden 0,80 g Natriumdodecylsulfat und 0,48 g Nonylphenoethoxylat in 80 mL Reinstwasser gelöst. Diese Lösung wird nach der Entfernung des Acetons zur Reaktionsmischung gegeben und es wird mit weiteren 160 mL Reinstwasser nachgespült.

Anschließend wird das Reaktionsgemisch erneut für 30 Minuten temperiert. Währenddessen werden 160 mL der organischen Phase, die aus dem Monomer Divinylbenzol und dem Porogen Toluol besteht, angesetzt. Dazu werden in einem Tropftrichter 56 mL DVB in 104 mL Toluol gelöst. Nach dem Temperieren wird die Rührgeschwindigkeit auf 300 rpm angehoben und die organische Phase innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Der Tropftrichter wird mit 80 mL Reinstwasser nachgespült. Das Absenken der Rührdrehzahl auf 175 rpm markiert den Startpunkt der Quellzeit. Diese beträgt in der Regel zwei Stunden. Die Kontrolle erfolgt mit Hilfe des Lichtmikroskops. Das Quellen des Saatlatex ist beendet, sobald keine Größenzunahme der Partikel mehr erkennbar ist.

5. Polymerisation

Nach der Quellphase wird das Reaktionsgemisch mit Hilfe des Thermostaten innerhalb von etwa 15 Minuten auf 65 °C erwärmt. Das Erreichen dieser Temperatur markiert den Beginn der Polymerisation und die Rührerdrehzahl wird auf 450 rpm eingestellt. Nach etwa zwei Stunden treten bei der Polymerisation von Divinylbenzol mit dem UGELSTAD-Verfahren erste Agglomerate auf. Die Kontrolle erfolgt erneut über Lichtmikroskopie. Sind erste Agglomerate erkennbar, wird eine Lösung aus 0,40 g Natriumdodecylsulfat in 80 mL Reinstwasser zum Reaktionsgemisch hinzugegeben und die Rührgeschwindigkeit dabei kurzzeitig auf bis zu 1000 rpm erhöht. Die Polymerisationsdauer beträgt 22 bis 24 Stunden, der Reaktionsabbruch erfolgt durch die Trennung des Reaktors vom Thermostaten.

Aufarbeitung

Das hergestellte Polymer wird durch Unterdruckfiltration über einen BÜCHNER-Trichter von der wässrigen Phase getrennt. Das Rohprodukt wird nun mit jeweils etwa 1 Liter Reinstwasser und destilliertem Ethanol sowie etwa 100 mL Aceton gewaschen und anschließend mindestens drei Tage bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet. Das Polymer wird als feines, weißes Pulver erhalten.

Zur Entfernung von Rückständen aus der Synthese (Wasser, verbleibendes Monomer, Radikalstarter, SDS, Nonylphenoethoxylat, Polymerfragmente) von der Polymeroberfläche und aus den Poren wird das Polymer zweimal für jeweils 24 Stunden in destilliertem Toluol refluxiert. Nach der Porenextraktion wird das gereinigte Polymer in destilliertem Aceton suspendiert und für 30 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert. Das Polymer wird mindestens drei Tage bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet.

Zur Abtrennung von Agglomeraten und übergroßen Partikeln wird das hergestellte Polymer mit Hilfe einer im Arbeitskreis SEUBERT von J. TRIPP entwickelten Siebmaschine durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 20 µm gesiebt. Nach einer erneuten Trocknungszeit von mindestens drei Tagen bei 60 °C ist das Polymer für die Analytik und für Folgereaktionen einsatzbereit.

5.1.4 Synthese von Polymeren auf Methacrylatbasis (UGELSTAD-Methode)

Die Herstellung von Polymeren auf Methacrylatbasis erfolgte prinzipiell nach dem UGELSTAD-Verfahren für DVB-EVB-Polymere (vergl. 5.1.3). Die Unterschiede in den einzelnen Syntheseschritten werden hier exemplarisch für die Synthese der Charge LMP_066 in einem 250 mL-Reaktor mit 1,4-Butandioldimethacrylat als Monomer dargestellt.

Aufbau

Analog zu 5.1.3.

Durchführung

In Tabelle 84 sind die Mengen der für die UGELSTAD-Synthese mit Methacrylaten benötigten Reagenzien und Lösemittel zusammengefasst.

Tabelle 84: Für die UGELSTAD-Synthese verwendete Chemikalien am Beispiel LMP_066.

Verbindung	M / g/mol	n / mol	m / g	V / mL
Polystyrol-Saatlatex LMSL_005	67638 (iSEC)	-	Trockenmasse Polystyrol: 0,55 g	Gesamtvolumen Latex in Wasser: 8 mL
Aceton	58,08			1,5
1,4-Butandioldimethacrylat	226,27	0,068	15,30	15
Linalool	154,25	0,085	13,05	15
Toluol	92,14	0,043	3,92	34,5
VQE (enthält Perkadox SE-8 und SDS)	-	-	-	3
Natriumdodecylsulfat (SDS)	288,37	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,11	-
Diocanoylperoxid (Perkadox SE-8)	286,40	$0,29 \cdot 10^{-3}$	0,83	-
Polyvinylalkohol (Airvol 805)	-	-	0,82	-
Reinstwasser				185

1. Vorlage

Analog zu 5.1.3. Es werden 40 mL entgastes Reinstwasser sowie 8 mL eines Saatlatex mit einem Polystyrolgehalt von 68,9 mg/mL verwendet.

2. Herstellung der Vorquellemulsion

Analog zu 5.1.3.

3. Vorquellen

Analog zu 5.1.3. Es werden nur 3 mL der frisch hergestellten Vorquellemulsion eingesetzt und es erfolgt die Zugabe von 1,5 mL Aceton, welches im Messzylinder mit Reinstwasser auf 5,5 mL aufgefüllt wurde, über eine Spritze. Die Rührgeschwindigkeit für das Vorquellen wird auf 150 rpm eingestellt.

4. Quellen

Analog zu 5.1.3. Es werden 0,41 g Polyvinylalkohol in 14 mL Reinstwasser gelöst. Zum Nachspülen werden 45 mL Reinstwasser verwendet. Es werden 34,5 mL der organischen Phase, die aus dem Monomer 1,4-Butandioldimethacrylat und dem Porogen Toluol besteht, angesetzt. Dazu werden in einem Tropftrichter 15 mL BDDMA in einem Gemisch aus 15 mL Linalool und 4,5 mL Toluol gelöst. Der Tropftrichter wird mit 27 mL Reinstwasser nachgespült. Nach dem Ende der Quellzeit wird erneut mit 27 mL Reinstwasser nachgespült.

5. Polymerisation

Analog zu 5.1.3. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von etwa 15 Minuten auf 60 °C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird die Rührerdrehzahl auf 500 rpm eingestellt. Nach etwa 30 bis 60 Minuten treten bei der Polymerisation von Methacrylaten mit dem UGELSTAD-Verfahren erste Agglomerate auf. Sind erste Agglomerate erkennbar, wird eine Lösung aus 0,41 g Polyvinylalkohol in 14 mL Reinstwasser zum Reaktionsgemisch hinzugegeben und die Rührgeschwindigkeit dabei kurzzeitig auf bis zu 1000 rpm erhöht. Anschließend wird mit 14 mL Reinstwasser nachgespült.

Aufarbeitung

Analog zu 5.1.3.

5.1.5 Synthese von Polymeren auf Basis diverser Monomere (UGELSTAD-Methode)

Die Herstellung von Polymeren aus Monomeren, die weder zu den styrolischen Monomeren, noch zu den Methacrylaten zählen, erfolgt analog zu den prinzipiellen Vorschriften unter 5.1.3 und 5.1.4. Das Volumen der jeweiligen organischen Phase aus Monomer(en) und Porogen(en) wird an das jeweilige Syntheseziel und die Eigenschaften der Reagenzien angepasst. Entsprechende Syntheseanpassungen finden sich im Ergebnisteil.

5.1.6 Einstellung neuer Saatlatexchargen

Unterschiedliche Saatlatexchargen unterscheiden sich in ihrem Gehalt an Polystyrol. Von einer neuen Charge muss zunächst der Gehalt durch die Bestimmung der Trockenmasse ermittelt werden.

Die UGELSTAD-Synthese erfolgt dann analog zu 5.1.3, wobei für die Vorlage das Volumen an Saatlatex verwendet wird, welches etwa 1,47 g Polystyrol enthält. Das Volumen an Reinstwasser wird so bestimmt, dass die Summe aus Saatlatex und Reinstwasser 97 mL ergibt. Für den Quellschritt wird ein größeres Volumen an organischer Phase angesetzt, als die 160 mL, die für die Referenzsynthese nötig sind. Nach der Temperierungszeit werden zunächst etwa 100 mL der organischen Phase innerhalb von 10 Minuten über den Tropf-trichter zugegeben. Der Saatlatex wird mit dieser Menge etwa eine Stunde gequollen und die Größenzunahme der Tröpfchen dann mit Hilfe des Lichtmikroskops kontrolliert. Nun erfolgt die weitere Zugabe der organischen Phase in Schritten von 10 bis 25 mL, wobei nach jeder Zugabe erneut 30 Minuten gequollen und dann der Fortschritt lichtmikroskopisch kontrolliert wird. Sobald keine Größenzunahme der gequollenen Saatlatextröpfchen mehr erkennbar ist oder die organische Phase als kleinste Tröpfchen im wässrigen Medium sichtbar wird, ist der Quellschritt beendet und die weiteren Syntheseschritte nach 5.1.3 können durchgeführt werden. Das eingesetzte Volumen der organischen Phase wird notiert. Für die Standardsynthesen mit der neuen Saatlatexcharge kann daraus das benötigte Volumen an Saatlatex für eine Synthese mit 160 mL der organischen Phase berechnet werden.

5.2 Synthese von Monomeren für die UGELSTAD-Synthese

5.2.1 Synthese von 2-(2-Brompropanoyloxy)-ethylmethacrylat

Die Herstellung des Monomers 2-(2-Brompropanoyloxy)-ethylmethacrylat (BrMA) erfolgt in Anlehnung an den Syntheseweg von PATTON et al. aus dem Jahr 2012.^[243]

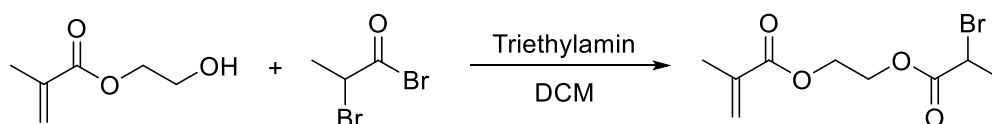


Abbildung 124: Schematische Darstellung der Synthese von BrMA.

Tabelle 85 fasst die zur Synthese eingesetzten Edukte und Lösemittel einschließlich der benötigten Mengen zusammen.

Tabelle 85: Für die Synthese von BrMA eingesetzte Reagenzien.

Verbindung	M / g/mol	eq	n / mmol	m / g	V / mL
HEMA	130,14	1,00	7,68	1,00	0,932
2-Brompropionylbromid	215,87	1,10	8,45	1,82	0,883
Triethylamin	101,19	1,00	7,68	0,78	1,071
Dichlormethan					10

In einem eisgekühlten, ausgeheizten Dreihalskolben werden 10 mL trockenes DCM vorgelegt. Unter Rühren werden 932 µL HEMA (1,00 eq) sowie 1071 µL TEA (1,00 eq) zugegeben und gelöst. Im Anschluss werden 833 µL 2-Brompropionylbromid (1,10 eq) zugetropft und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Nach Entfernung des Eisbades wird die Reaktion für weitere vier Stunden bei RT fortgeführt. Das Reaktionsgemisch wird nach Ende der Reaktionszeit zur Entfernung des Salzes über einen Faltenfilter filtriert. Das Rohprodukt wird je zweimal mit Reinstwasser, gesättigter Na₂CO₃-Lösung sowie gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Das verbliebene Lösemittel wird mittels eines Rotationsverdampfers entfernt und 1,6979 g (6,40 mmol, 83,4%) des Produktes BrMA erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6,14 (m, 1H, C=H₂), 5,60 (m, 1H, C=H₂), 4,40 (m, 5H, 2x O-CH₂ & C(Br)H, 1,95 (m, 3H, H₃C-C=CH₂), 1,82-1,84 (d, 3H, H₃C-C(Br)H).

^{13}C -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 170,17$ ($\text{C}_{\text{Carboxyl}}$), $167,17$ ($\text{C}_{\text{Carboxyl}}$), $136,01$ ($\text{C}_{\text{Ethylen}}$), $126,30$ ($\text{C}_{\text{Ethylen}}$), $63,59$ (O-CH_2), $62,11$ (O-CH_2), $39,75$ (CH), $21,69$ (CH_3), $18,36$ (CH_3).

5.2.2 Synthese von 2-(2-Brompisobutyryloxy)-ethylmethacrylat

Die Herstellung des Monomers 2-(2-Brompisobutyryloxy)-ethylmethacrylat (BIEM) erfolgt in Anlehnung an den Syntheseweg von KLUMPERMAN et al. aus dem Jahr 2011.^[244]

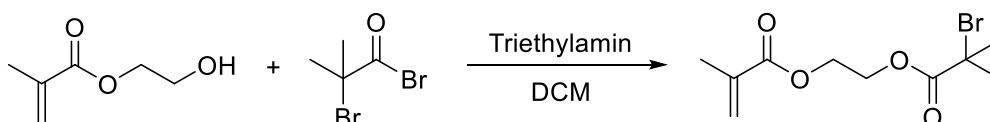


Abbildung 125: Schematische Darstellung der Synthese von BIEM.

Tabelle 86 fasst die zur Synthese eingesetzten Edukte und Lösemittel einschließlich der benötigten Mengen zusammen.

Tabelle 86: Für die Synthese von BIEM eingesetzte Reagenzien.

Verbindung	M / g/mol	eq	n / mol	m / g	V / mL
HEMA	130,14	1,00	0,077	10,00	9,32
2-Bromisobutyrylbromid	229,90	1,19	0,092	21,20	11,40
Triethylamin	101,19	2,00	0,154	15,60	21,49
Dichlormethan					75

In einem eisgekühlten, ausgeheizten Dreihalskolben werden 75 mL trockenes DCM, 10,00 g HEMA (1,00 eq) sowie 15,60 g TEA (2,00 eq) vorgelegt und für 15 Minuten mit Argon entgast. Im Anschluss werden 11,40 g 2-Bromisobutyrylbromid (21,20 g, 1,19 eq) zugetropft, wobei nach wenigen Minuten das Ausfallen eines Feststoffes zu beobachten ist. Das braunefärbte Reaktionsgemisch wird für sechs Stunden bei 0 °C gerührt. Im Anschluss wird das Eisbad und das Reaktionsgemisch zur Entfernung des Salzes über einen Faltenfilter filtriert. Das Rohprodukt wird je zweimal mit Reinstwasser, gesättigter 0,5 mol NaHCO_3 -Lösung sowie gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Das verbliebene Lösemittel wird mittels eines Rotationsverdampfers entfernt und das Rohprodukt BIEM als gelbliches Öl erhalten.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6,12$ (m, 1H, $\text{C}=\text{H}_2$), $5,58$ (m, 1H, $\text{C}=\text{H}_2$), $4,41$ (m, 4H, 2x O-CH_2), $1,93$ (m, 3H, $\text{H}_3\text{C-C}=\text{CH}_2$), $1,92$ (s, 6H, 2x $\text{H}_3\text{C-C}(\text{Br})-\text{CH}_3$).

5.3 Modifikation von Polymeren

Die Modifikation unterschiedlicher Polymerchargen erfolgt, um diese einer Funktionalisierung mit *N*-Methylpyrrolidin zugänglich zu machen.

5.3.1 Hydrolyse von Polymeren

Zur Erzeugung freier Hydroxygruppen am Polymer werden die betroffenen Chargen einer Verseifung unterzogen.

5,00 g des jeweiligen Polymers werden mit 10 mL DMSO benetzt und im Anschluss in 5 mL NaOH 1 N suspendiert. Das Gemisch wird in einen mit Argon gefluteten Glasreaktor überführt und bei 45 °C und einer Rührgeschwindigkeit von 200 rpm für etwas 24 Stunden gerührt. Das Rohprodukt wird mit Reinstwasser neutral gewaschen und mit Aceton getrocknet.

5.3.2 Umsetzung hydrolysierter Polymere mit Butandioldiglycidylether^[246]

2,00 g des jeweiligen vorab hydrolysierten Polymers werden in einem SCHLENK-Rohr in 6 mL DMSO und 6 mL Butandioldiglycidylether suspendiert. Das Reaktionsgefäß wird im Anschluss dreimal evakuiert und mit Argon geflutet. Unter Rühren werden 0,5 mL des Phasentransferkatalysators Tetrabutylammoniumbromid (161 mg, 0,5 mmol) sowie 6 mL einer 0,6 molaren NaOH-Lösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für etwa 22 bis 24 Stunden bei RT und 1400 rpm gerührt. Nach Ende der Reaktionszeit werden je 20 mL Isopropanol und Reinstwasser zugegeben und die Suspension für einige Minuten weiter bei RT gerührt. Das umgesetzte Polymer wird über einen BÜCHNER-Trichter filtriert und mit Reinstwasser neutral gewaschen. Vor der sich anschließenden Funktionalisierung mit *N*-Methylpyrrolidin erfolgt keine Trocknung des Polymers.

5.4 Funktionalisierung von Polymeren

Die Funktionalisierung von Polymeren erfolgt entweder durch radikalische Pfropfpolymerisation an im Polymer vorhandenen Doppelbindungen, durch radikalische Polymerisation unter Atomtransfer an im Polymer inkorporierten Initiatorstellen oder durch Umsetzung speziell vorbereiteter Polymere mit *N*-Methylpyrrolidin.

5.4.1 Radikalische Pfropfpolymerisation

Die radikalische Pfropfpolymerisation wurde teilweise von KALTZ selbst durchgeführt und teilweise von der Autorin der vorliegenden Arbeit. Da die Syntheseführung im Rahmen der Dissertation von KALTZ optimiert wurde, wird hier die optimierte Version für DVB-EVB-

Polymere beschrieben. Spezielle Abweichungen bezüglich des eingesetzten Polymers, des Initiators und der Lösemittel sind im Ergebnisteil in den jeweils betroffenen Kapiteln erwähnt.

In den Fällen, in denen Kaliumperoxodisulfat anstelle des hydrophoben BPO als Initiator verwendet wurde, muss Wasser als Lösemittel für den Initiator eingesetzt werden. Das DVB-EVB-Polymer wird dann in reinem organischem Lösemittel benetzt und im Anschluss die Lösung aus KPS in Wasser hinzugefügt. Das Volumen der KPS-Lösung wird vom Gesamtvolumen des zum Nachspülen verwendeten Wassers abgezogen.

Bei der Verwendung eines anderen organischen Lösemittels anstelle von DMSO, wird dieses ohne weitere Anpassungen eingesetzt.

In Fällen, in denen die eingesetzte Menge an Monomer variiert wird, wird das Volumen der zugegebenen VB-DEMA-Lösung proportional angepasst, während das Gesamtvolumen der Reaktionsmischung beibehalten wird.

Aufbau

Die Synthese erfolgt in 250 mL-Planflanschreaktoren mit Heizmantel der Firma Rettberg, die Bezeichnungen der einzelnen Bauteile sind in Tabelle 89 aufgelistet. Der Thermostat wird auf 70 °C vorgeheizt und noch nicht an den Reaktor angeschlossen.

Durchführung

In Tabelle 87 sind die Mengen der für die radikalische Pfropfpolymerisation benötigten Reagenzien und Lösemittel zusammengefasst.

Tabelle 87: Für die radikalische Pfropfpolymerisation nach KALTZ verwendete Chemikalien.

Verbindung	M / g/mol	n / mmol	m / g	V / mL
Polymer			2,00	
Dibenzoylperoxid (BPO)	242,23	1,10	0,2665	
VB-DEMA	270,78	2,00	0,5302	
Reinstwasser				115
DMSO				5

In einem Rundkolben werden 2,00 g DVB-EVB-Polymer mit einer Lösung von 0,266 g BPO in DMSO vollständig benetzt. Das benetzte Polymer wird anschließend durch portions-weise Zugabe von insgesamt 10 mL Reinstwasser in eine Suspension überführt. Unter Schutzgasatmosphäre wird die Suspension in den Reaktor überführt und der Kolben sowie der

Einfüllstutzen mit 97,5 mL Reinstwasser nachgespült. Der vorgeheizte Thermostat wird an den Reaktor angeschlossen und die Polymer-Initiator-Suspension für fünf Minuten bei 70 °C gerührt. Anschließend wird der Reaktionsmischung eine Lösung aus 0,5302 g des Monomers in 7,5 mL Wasser zugegeben und die Polymerisation für vier Stunden bei 70 °C durchgeführt.

Aufarbeitung

Nach dem Trennen des Reaktors vom Thermostaten wird das Reaktionsgemisch mit Reinstwasser auf 500 mL aufgefüllt und das Polymer durch Unterdruckfiltration über einen BÜCHNER-Trichter von den flüssigen Reaktionsmedien getrennt. Das Rohprodukt wird im Anschluss zweimal in je 100 mL Aceton und zweimal in je 100 mL Wasser suspendiert, diese Suspensionen jeweils fünf Minuten ruhen gelassen und erneut abfiltriert. Das gereinigte Polymer wird dann noch einmal in 100 mL einer 7,5 mM Na₂CO₃-Lösung suspendiert und nach dem erneuten Abfiltrieren in 7,5 mM Na₂CO₃-Lösung gelagert.

5.4.2 Funktionalisierung mit *N*-Methylpyrrolidin^[246]

Das ggf. zuvor hydrolysierte und mit Butandioldiglycidylether umgesetzte Polymer wird in feuchtem Zustand direkt weiterverarbeitet. Die zu funktionalisierende Charge wird zunächst in 5 mL DMSO sowie 5 mL Reinstwasser suspendiert und gerührt, bis ein homogenes Reaktionsgemisch vorliegt. Das Reaktionsgefäß wird in ein auf 70 °C geheiztes Ölbad eingebracht, im Anschluss werden 5 mL *N*-Methylpyrrolidin (NMP) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei 70 °C gerührt. Nach Ende der Reaktionszeit werden 10 mL Eisessig gelöst in etwa 200 mL Reinstwasser zum Reaktionsgemisch gegeben und das funktionalisierte Polymer nach kurzem Rühren über einen BÜCHNER-Trichter filtriert. Das Polymer wird mit Reinstwasser neutral und im Anschluss mit 1 molarer Na₂SO₄-Lösung gewaschen. Die Lagerung des Polymers erfolgt bis zum Packen einer IC-Säule in 15 mL Na₂SO₄-Lösung (1 Mol/L) als Slurryflüssigkeit.

5.4.3 Radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (ATRP)

Die Reaktion wird in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schutzgaskolben durchgeführt. 6,50 g einer Lösung des Monomers VB-DEMA*BF₄ (10 mmol) in Acetonitril werden mittels einer Spritze in den Reaktionskolben vorgelegt und die Spritze im Anschluss mit 8 mL Acetonitril gespült. Das Lösemittel wird ebenso wie 100 µL des Liganden PMDETA (1,10 eq) in den Kolben überführt. Das Reaktionsgemisch im Kolben wird dreimal hintereinander mit Hilfe von flüssigem Stickstoff eingefroren, evakuiert, wieder aufgetaut und schlussendlich bis auf RT erwärmt. In einen weiteren Kolben werden 8,9 mg CuBr₂ (0,04 mmol) sowie 57,4 mg CuBr (0,4 mmol) eingewogen und dieser Kolben zweimal

evakuiert sowie mit Argon geflutet. 2,00 g des zu funktionalisierenden Polymers werden in einen dritten Schutzgaskolben eingewogen und dieser ebenfalls evakuiert und im Anschluss mit Argon geflutet. Nachdem alle Vorbereitungen abgeschlossen sind, wird die Lösung aus Monomer, Ligand und Lösemittel mit Hilfe einer Spritze in den Kolben, welcher die Kupfersalze enthält, überführt. Während des Lösevorgangs färbt sich das Gemisch zunächst blau und nach dem vollständigen Lösen des Kupfer-I-Bromids türkis bis petrolfarben. Die hergestellte Reaktionslösung wird in den Polymer-Kolben überführt und dieser in ein auf 45 °C geheiztes Ölbad eingebracht. Die Reaktionsdauer beträgt zwei Stunden bei ständigem Rühren.

5.5 Charakterisierung von Polymeren

Die Charakterisierung der Standardpolymere und Forschungschargen erfolgt anhand unterschiedlicher analytischer Techniken, die in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

5.5.1 Packen von Trennsäulen

Die Bedingungen für die Packung der unterschiedlichen Säulenarten sind in Tabelle 88 dargestellt. Der Ablauf des Packprozesses ist für alle Säulenarten und Polymertypen identisch. Abbildung 126 zeigt den schematischen Aufbau der Packapparatur.

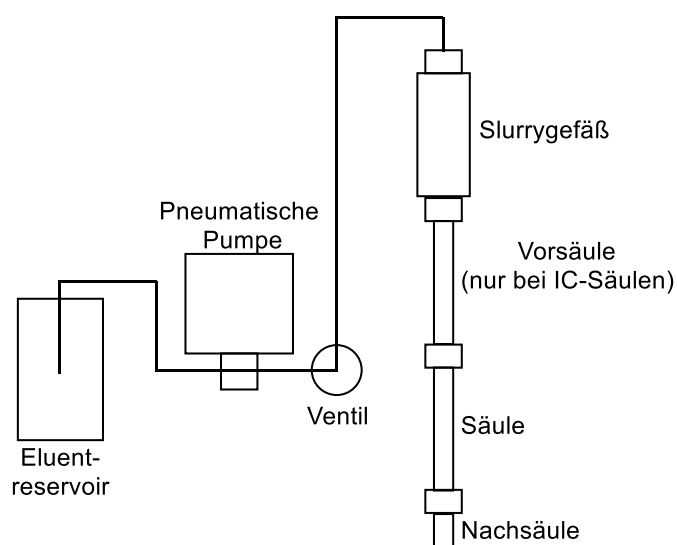


Abbildung 126: Schema der verwendeten Packapparatur für chromatographische Säulen.

Zunächst wird die benötigte Menge des jeweiligen Polymers mit der jeweiligen Slurryflüssigkeit gemischt. Die Suspension wird nun etwa zehn Minuten im Ultraschallbad homogenisiert, um eventuell vorhandene Agglomerate vor dem Packen zu zerstören. Die Packapparatur wird zusammengebaut und mit dem jeweiligen Packeluenten gespült. Der Auslass der Packapparatur wird dann mit einem Stopfen geschlossen, das Slurrygefäß entleert und

das Ventil zwischen pneumatischer Pumpe und Packapparatur geschlossen. Der gewünschte Packdruck wird eingestellt und die homogene Polymersuspension blasenfrei in die Packapparatur überführt. Das Slurrygefäß wird mit dem Packeluenten vollständig aufgefüllt, die Apparatur dicht verschlossen und der Stopfen am Auslass entfernt. Durch Öffnen des Ventils werden nun schlagartig 500 bar Druck auf die Apparatur gegeben. Nachdem der gewünschte Durchfluss erreicht ist, wird die Pumpe abgestellt und gewartet, bis der Druck annähernd 0 bar erreicht hat. Nach dem Entspannen des Systems wird die Säule aus dem Aufbau ausgebaut und das überstehende Polymer an beiden Säulenenden entfernt. Diese werden jeweils mit einer PE-Dichtung sowie einem Teflon-Dichtungsring versehen und mit Endstücken verschlossen. Für hydrophilere IC-Materialien werden die Packbedingungen gegebenenfalls angepasst. Die Varianten sind dann jeweils im Ergebnisteil dargestellt.

Tabelle 88: Bedingungen für das Packen unterschiedlicher Säulenarten.

	RP-HPLC	iSEC	IC
Säulenkörper	Edelstahl, 50 x 4 mm od. 100 m x 4 mm	Edelstahl, 250 x 4 mm	PEEK, 10 x 4 mm
Masse Polymer	1,00 – 1,50 g	1,50 – 2,00 g	1,50 – 2,00 g
Slurryflüssigkeit	EtOH/CyOH (70/30, V/V)	EtOH/CyOH (70/30, V/V)	15 mL einer 7,5 mmol Na ₂ CO ₃ - Lösung
Packeluent	Ethanol	Ethanol	7,5 mmol Na ₂ CO ₃
Packdruck	500 bar	500 bar	500 bar
Packdauer	150 mL	150 mL	300 mL

5.5.2 iSEC-Messungen

Für die Charakterisierung der hergestellten Polymere wird die jeweilige Charge, wie in Abschnitt 5.5.1 beschrieben, in einen Säulenkörper aus Edelstahl gepackt. Die Messungen erfolgen an dem Messsystem, welches in Abschnitt 5.6 genannt ist.

Vor den Messungen werden die iSEC-Säulen mit THF gespült, bis die Basislinie und der Druck konstant bleiben. Als Analyten dienen 15 verschiedene Polystyrol-Kalibrierstandards der Molekulargewichte 7.110.000 g/mol, 3.900.000 g/mol, 3.150.000 g/mol, 1.290.000 g/mol,

520.000 g/mol, 220.500 g/mol, 96.000 g/mol, 39.000 g/mol, 20.650 g/mol, 10.850 g/mol, 5.460 g/mol, 2.100 g/mol, 1.050 g/mol, 580 g/mol, 162 g/mol sowie die Verbindungen 1-Phenylhexan und Toluol. Die Konzentration beträgt jeweils 50 mg/L.

Die Messungen erfolgen als Doppelbestimmung mit THF als Eluent bei einem Fluss von 0,5 mL/min und einer Temperatur von 35 °C. Abweichende Flussraten sind im Ergebnisteil angegeben. Die Datenaufzeichnung bei 254 nm erfolgt mit der Software *ChemStation*.

5.5.3 SEC-Messungen

Für die Bestimmung der Molekulargewichte unterschiedlicher Saatlatices wird eine Säule des Typs *PSS SDV analytical linear XL* (300 x 8 mm, 5 µm Partikeldurchmesser) mit einer Vorsäule des Typs *PSS GPC Vorsäule SDV* (50 x 8 mm, 5 µm Partikeldurchmesser) verwendet. Die Messungen erfolgen an dem Messsystem, welches in Abschnitt 5.6 genannt ist.

Zur Herstellung eines Saatlatex-Standards werden 10 µL der jeweiligen Charge in 10 mL THF gelöst und von dieser Stammlösung eine 1:1-Verdünnung als Messstandard hergestellt.

Die Messungen erfolgen als Doppelbestimmungen mit THF als Eluent bei einem Fluss von 1 mL/min und einer Temperatur von 35 °C. Abweichende Flussraten sind im Ergebnisteil angegeben. Die Datenaufzeichnung bei 254 nm erfolgt mit der Software *ChemStation*.

5.5.4 RP-HPLC-Messungen

Für die Charakterisierung der hergestellten Polymere wird die jeweilige Charge wie in Abschnitt 5.5.1 beschrieben in einen Säulenkörper aus Edelstahl gepackt. Die Messungen erfolgen an den HPLC-Anlagen, welche in Abschnitt 5.6 genannt sind.

Vor dem Einbau einer Säule in die HPLC-Anlage wird diese mit einem Methanol-Wasser-Gemisch (70/30, V/V) bei einem Fluss von 0,5 mL/min gespült. Vor Beginn der HPLC-Messungen werden die Säulen mit dem jeweiligen Eluenten konditioniert, bis eine konstante Basislinie und ein konstanter Druck vorliegen.

Messungen zur Ermittlung von Retentionsfaktoren und Selektivität

Standardmäßig wird als Eluent ein Acetonitril-Wasser-Gemisch (70/30, V/V) verwendet. Der Fluss beträgt im Regelfall 0,8 mL/min und die Säulentemperatur 45 °C. Bei zu hohen Gegendrücken können Messungen abweichend davon bei verschiedenen Flussraten durchgeführt werden. Für die Variation der Eluentzusammensetzung wird das Verhältnis der beiden

Lösemittel im Eluenten der Zielsetzung entsprechend angepasst. Derartige Änderungen sind im Ergebnisteil zu finden.

Vermessen werden Einzelstandards der homologen Reihe von Alkylbenzolen ausgehend von Benzol bis Butylbenzol in der Konzentration 100 mg/L sowie Acetophenon in der Konzentration 250 mg/L, jeweils mit Uracil (10 mg/L) als Totzeitmarker. Zusätzlich wird ein Mischstandard aus den sechs Analyten und Uracil eingesetzt.

Die Datenaufzeichnung mittels UV/Vis-Detektion bei 254 nm erfolgt mit der Software *ChemStation*. Zur Auswertung werden die von der Software direkt berechneten Asymmetriefaktoren und theoretischen Bodenzahlen verwendet. Die ermittelten Retentionsfaktoren, die manuell aus den von der Software angegebenen Retentionszeiten berechnet werden, werden um die Totzeit des eingesetzten HPLC-Systems korrigiert.

Messungen für die Ermittlung von *excess adsorption isotherms*

Die Messungen erfolgen unter Variation der Eluentenzusammensetzung (Acetonitril-Wasser-Gemische). Es werden 15 verschiedene Zusammensetzungen eingesetzt, deren Acetonitril-Anteil stetig erhöht wird: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100% Acetonitril. Die Mischung des Eluenten erfolgt automatisch über die binäre Pumpe des HPLC-Systems. Der Fluss beträgt 0,5 mL/min und die Säulentemperatur 45 °C.

Als Analyten dienen in diesem Fall reines Acetonitril sowie reines Wasser, welche das Gleichgewicht auf der Säule stören und dadurch im Chromatogramm als Peak erkennbar sind.

Die Datenaufzeichnung mittels RI-Detektion erfolgt mit der Software *ChemStation*. Die ermittelten Retentionsfaktoren, die manuell aus den von der Software angegebenen Retentionszeiten berechnet werden, werden um die Totzeit des eingesetzten HPLC-Systems korrigiert.

5.5.5 IC-Messungen

Für die Charakterisierung der funktionalisierten Polymere wird die jeweilige Charge wie in Abschnitt 5.5.1 beschrieben in einen Säulenkörper aus PEEK gepackt. Die Messungen erfolgen an den IC-Anlagen, welche in Abschnitt 5.6 genannt sind.

Vor den Messungen werden die Säulen mit dem jeweiligen Eluenten konditioniert, bis die Basislinie und der Druck stabil bleiben. Sofern nicht im Ergebnisteil anders angegeben, wird als Eluent 7,5 mmol/L Na_2CO_3 mit einem Zusatz von 0,75 mmol/L NaOH verwendet.

Standardmäßig beträgt der Fluss 0,8 mL/min und die Säulentemperatur 45 °C. Entsprechende Abweichungen sind im Ergebnisteil zu finden.

Vermessen werden Einzelstandards, angesetzt aus dem Natriumsalz des jeweiligen Anions, der Analyten Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Sulfat und Phosphat sowie zusätzlich Bromat und in einigen Fällen Chlorat. Die Konzentration beträgt jeweils 10 mg/L. Der verwendete Mischstandard aus den sieben erstgenannten Analyten enthält 2 mg/L Fluorid und Chlorid, 5 mg/L Nitrit, 10 mg/L Bromid, Nitrat und Sulfat sowie 20 mg/L Phosphat.

Die Datenaufzeichnung erfolgt mit der Software *MagIC Net*. Zur Auswertung werden die von der Software direkt berechneten Asymmetriefaktoren und theoretischen Bodenzahlen verwendet. Die ermittelten Retentionsfaktoren, die manuell aus den von der Software angegebenen Retentionszeiten berechnet werden, werden um die Totzeit des IC-Systems korrigiert.

5.5.6 Stickstoffadsorptionsmessungen

Für die Charakterisierung der Polymere werden diese vorab bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Analyse erfolgt im Anschluss mit dem unter Punkt 5.6 aufgeführten Analysegerät der Firma *micromeritics*.

Für die Probenvorbereitung werden etwa 80 bis 100 mg des vorgetrockneten Polymers in den zum Messsystem gehörenden Glaskolben eingewogen. Im Anschluss wird die Probe in einem Probenentgasungssystem für etwa 22 bis 24 Stunden bei 100 °C und $\sim 0,15$ mbar entgast. Nach dem Einbau des Glaskolbens in das Analysengerät erfolgt die Messung der Stickstoffad- und -desorption bei einer Temperatur von 0 °C. Die Datenaufzeichnung erfolgt mit der Software *3Flex* Version 2.00. Für die Bestimmung der Oberfläche erfolgt die Aufnahme einer Adsorptionsisotherme bestehend aus 25 Datenpunkten im Bereich 0,05 bis 0,29 p/p_0 und die Auswertung anhand der BET-Methode. Für die Bestimmung von Porenvolumina wird eine Desorptionsisotherme mit Hilfe der BJH-Methode ausgewertet. Für die Charakterisierung der Polymere werden die von der Software direkt berechneten Werte für die Oberfläche und der Porengröße verwendet.

5.5.7 Rasterelektronen- und lichtmikroskopische Charakterisierung

Lichtmikroskopie

Zur Reaktionskontrolle während der Synthese sowie zur optischen Kontrolle während der Aufarbeitung und Modifikation von Polymeren werden Proben unter einem Axiotech Lichtmikroskop der Firma ZEISS betrachtet. Für die Untersuchung von Polymersuspensionen

wird ein Tropfen der Suspension auf einen Objektträger aufgebracht und mit einem Deckglas bedeckt, um die Fokussierung zu erleichtern. Trockene Polymerproben werden vorsichtig und ohne hohen Krafteinsatz auf einem Objektträger verrieben und ohne Deckglas betrachtet. Zur Dokumentation der Untersuchungen werden Fotografien mit einer an das Mikroskop gekoppelten Digitalkamera und der dazugehörigen Bildverarbeitungssoftware aufgenommen.

Rasterelektronenmikroskopie

Für die Untersuchung von Polymeren mittels eines REM, Typ JSM-7500F, der Firma JEOL werden die Proben auf Aluminiumprobenträger aufgebracht. Trockene Polymerproben werden vorsichtig zwischen zwei Objektträgern zerrieben, um Agglomerate aus dem Trocknungsprozess zu zerstören, und danach auf den vorbereiteten Probenträger aufgestäubt. Zuvor wird der Träger erwärmt und mit einer dünnen Wachsschicht versehen, durch welche die Polymerpartikel fixiert werden. Von Polymeren in Suspension wird ein Tropfen auf den gereinigten, trockenen und nicht gewachsenen Probenträger aufgetropft und die Flüssigkeit bei Raumtemperatur eingedampft. Die mit der zugehörigen Software der Firma JEOL aufgenommenen Bilder werden mittels der Bildbearbeitungssoftware *ImageJ* ausgewertet.

5.5.8 IR-Spektroskopie

Die bei 60 °C im Trockenschrank getrockneten Polymere werden mit der ATR-Einheit eines *Spectrum Two*-Spektrometers der Firma PERKIN ELMER direkt vermessen. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wird der Anpressdruck des Stempels bei jeder Messung identisch eingestellt. Die Software des Spektrometers führt eine automatische Hintergrundkorrektur durch. Die Datenaufzeichnung und die Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgt mit der zugehörigen Software *Spectrum 10*.

5.5.9 UV/Vis-Spektroskopie

Während der Aufarbeitung des GOODWIN-Saatlatex durch Dialyse gegen Reinstwasser wird der Gehalt an Styrol im Dialysewasser täglich mittels UV/Vis-Spektroskopie bei 254 nm verfolgt. Am in Abschnitt 5.6 genannten Spektrometer werden Doppelbestimmungen in Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 2 mm durchgeführt.

5.5.10 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme von NMR-Spektren erfolgt in der Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg. Für die Messungen in deuteriertem Chloroform (CDCl_3)

wird ein Spektrometer AV II, 300 MHz der Firma BRUKER eingesetzt. Die Auswertung erfolgt mit der Software *MestreNova* der Firma MESTRELAB.

5.5.11 Elementaranalyse

Die Bestimmung der Elementgehalte der Polymere erfolgt durch die Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg. Für die Messungen der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff sowie Schwefel wird ein *vario Micro cube* der Firma ELEMENTAR eingesetzt. Die Sauerstoffmessungen werden separat mit Hilfe eines *rapid ox cube* derselben Firma durchgeführt.

5.6 Verwendete Geräte und Software

In Tabelle 89 sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Geräte sowie die benötigte Software aufgelistet.

Tabelle 89: Übersicht über verwendete Geräte und Software.

Gerät / Software	Typ	Hersteller
<i>Synthese des Polystyrolsaatlatex nach GOODWIN</i>		
Reaktionsgefäß mit Heizmantel	AP3	Applikon
Rührblätter	D45/D8 S und D47/D15 S	Applikon
Rühraufsatz	Z813115 R003	Applikon
Steuergerät	ADI 1032-2	Applikon
Gaseinlass	Z81318 L005	Applikon
Gasauslass	Z81308 L0036	Applikon
<i>Synthese des Polystyrolsaatlatex (Dispersionspolymerisation)</i>		
Reaktionsgefäß mit Heizmantel	Planflanschreaktor 250 mL	Rettberg
Rührblatt und -welle	Propellerrührer, 3 Flügel d = 50 mm	Bochem
<i>Synthese von Copolymeren nach UGELSTAD</i>		
Reaktionsgefäß mit Heizmantel	Sonderanfertigungen B und C	Universität Kassel, glastechnische Werkstatt
Rührblatt und -welle	Sonderanfertigungen	Universität Kassel, glastechnische Werkstatt
Reaktionsgefäß mit Heizmantel	Planflanschreaktor 250 & 500 mL	Rettberg

Fortsetzung Tabelle 89:

Gerät / Software	Typ	Hersteller
Rührblatt und -welle	Propellerrührer, 3 Flügel, d = 50 mm und d = 70 mm	Bochem
Spalthomogenisator	Nanojet NJ1600P10L	Haskel
Pneumatische Pumpe	DSHF-300	Haskel
Dispergiergerät	Ultra Turrax T25	IKA
Dispergierwerkzeug	S25N 10G	IKA
Packen von Trennsäulen		
Pneumatische Pumpe	DSTV-122	Haskel
Säulenkörper iSEC	Edelstahl, 250 mm x 4 mm	Bischoff
Säulenkörper RP-HPLC	Edelstahl, 50 mm x 4 mm	Universität Marburg, feinmechan. Werkstatt
Säulenkörper IC	PEEK, 100 mm x 4 mm	Metrohm
Packapparaturen (Fittings, Kapillaren, Slurrygefäß, Verbindungsstücke, Vor- und Nachsäulen)	PEEK und Edelstahl	Universität Marburg, feinmechanische Werkstatt; Metrohm
HPLC-Anlage 1		
HPLC-Pumpe	1100 Binary Pump G1312A	Hewlett Packard
Autosampler	1100 Autosampler G1313A	Hewlett Packard
Säulenofen	1100 Column Thermostate G1316A	Hewlett Packard
Detektor	1100 DAD G1315B	Agilent
Entgaser	ERC-3315	ERC
Software	ChemStation LC, B.04.02	Agilent
HPLC-Anlage 2		
HPLC-Pumpe	1100 Binary Pump G1312A	Hewlett Packard
Autosampler	1100 Autosampler G1313A	Agilent
Säulenofen	1100 Column Thermostate G1316A	Agilent
Detektor 1	1100 VWD G1314A	Hewlett Packard

Fortsetzung Tabelle 89:

Gerät / Software	Typ	Hersteller
Detektor 2	1100 RID G1362A	Agilent
Entgaser	ERC-3314	ERC
Software	ChemStation LC, B.04.03	Agilent
SEC-Anlage		
HPLC-Pumpe	Series 1050	Hewlett Packard
Autosampler	Series 1050	Hewlett Packard
Säulenofen	Mistral™	SunChrom
Detektor	Series 1050	Hewlett Packard
Entgaser	Series 1050	Hewlett Packard
Flussmesser	Digital Flowmeter 4085	Alltech
Software	ChemStation LC, A.10.02	Agilent
IC-Anlage 1		
Hauptkomponente	850 Professional IC	Metrohm
Autosampler	766 IC Sample Processor	Metrohm
Detektor	887 Professional UV/VIS Detektor	Metrohm
Software	MagIC-Net 3.0	Metrohm
IC-Anlage 2		
Hauptkomponente	940 Professional IC Vario	Metrohm
Autosampler	858 Professional Sample Processor	Metrohm
Erweiterung	942 Extension Module Vario	Metrohm
Software	MagIC-Net 3.0	Metrohm
Stickstoffadsorptionsmessungen		
Probenentgasungssystem	VacPrep 061	micromeritics
Hauptkomponente	3Flex Surface Characterization	micromeritics
Software	3Flex Version 2.00	micromeritics

Fortsetzung Tabelle 89:

Gerät / Software	Typ	Hersteller
<i>Weitere Laborausstattung, Analysengeräte und Software</i>		
Magnetrührer mit Thermofühler	MR Hei-Tec	Heidolph
Laborwaage	SI-602	Denver Instrument
Feinwaage	770	Kern
Ultraschallbad 1	Sonorex Super RK 514 BH	Bandelin
Ultraschallbad 2	Sonorex RK 100 H	Bandelin
Ultraschall-Homogenisator	Sonorex Sonopuls	Bandelin
Thermostat (Reaktoren)	F8 / C35	Haake
Thermostat (Homogenisator)	CS	Lauda
Rührwerk	Eurostar digital	IKA
Lichtmikroskop	Axiotech 100 HD	Zeiss
Digitalkamera	EOS 1200D	Canon
Bildbearbeitungssoftware	EOS Utiliy ver.2	Canon
Wasseraufbereitungssystem	Milli-Q [®] Reference A+	Merck-Millipore
Zentrifuge	Megafuge 8	Heraeus
Rotationsverdampfer	Rotavapor RE 111 mit Wasserbad 164	Büchi
Vakuumsteuerung	Vacuum/Distillation Controller 168	Büchi
NMR-Spektrometer	AV II, 300 MHz	Bruker
FTIR-Spektrometer	Spectrum Two	Perkin Elmer
ATR-Einheit	UATR for Spectrum Two	Perkin Elmer
Software zum IR-Spektrometer	Spectrum 10	Perkin Elmer
UV/Vis-Spektrometer	UV/VIS Spectrometer Lambda 2	Perkin Elmer
Software UV/Vis-Spektrometer	Lambda 2	Perkin Elmer
Rasterelektronenmikroskop	JSM-7500F	JEOL
Elementaranalyse (C, H, N, S)	<i>vario Micro cube</i>	Elementar
Elementaranalyse (O)	<i>rapid oxi cube</i>	Elementar

Fortsetzung Tabelle 89:

Gerät / Software	Typ	Hersteller
Bildbearbeitungssoftware	ImageJ	ImageJ
Auswertung NMR-Spektren	MestreNova	Mestrelab
Strukturzeichenprogramm	ChemBioDraw Ultra 16.0	Perkin Elmer
Literaturverwaltungsprogramm	Mendeley	Mendeley Ltd.
Auswertung Porositätsdaten	PSS PoroCheck	PSS Polymer Standards

5.7 Verwendete Chemikalien

In Tabelle 90 sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien aufgelistet.

Tabelle 90: Übersicht über eingesetzte Chemikalien

Chemikalie	CAS-Nummer	Qualität	Hersteller	Bemerkung
1,3,5-Triacryloylhexahydro-1,3,5-triazin	959-52-4	> 98,0%	TCI	
1,4-Butandiol diglycidylether	2425-79-8	95%	J&K Scientific	
1,4-Butandiol dimethacrylat	2082-81-7		Röhm	100 ppm MEHQ
1,4-Cyclohexandimethanoldivinylether	17351-57-6	98%	Aldrich Chemistry	
1-Heptanol	111-70-6	zur Synthese	Merck KGaA	
1-Pentanol	71-41-0	zur Analyse	Riedel-de Haën	
1-Phenylhexan	1077-16-3	≥ 97%	Merck	
2-Ethyl-1-butanol	97-95-0	99%	Alfa Aesar	
2-Ethylhexansäure	149-57-5	99%	Aldrich	
2-Hydroxyethylmethacrylat	868-77-9	≥ 97%	Fluka	stabilisiert mit MEHQ
3,9-Divinyl-2,4,8,10-tetraoxa-spiro[5.5]undecan	78-19-3	> 98,0%	TCI	
4-Vinylbenzylchlorid	1592-20-7	90%	Aldrich	500 ppm TBC
Aceton	67-64-1	destilliert	Großgebäude	

Fortsetzung Tabelle 90:

Chemikalie	CAS-Nummer	Qualität	Hersteller	Bemerkung
Acetonitril	75-05-8	HPLC grade	VWR Chemicals	
Acetophenon	98-86-2	99%	Sigma Aldrich	
Azobis(isobutyronitril)	78-67-1	≥ 98%	Fluka	
Benzol	71-43-2	destilliert	Großgebinde	
Bis(2-dimethylaminoethyl)-methylamin	3030-47-5	> 98%	Merck Schuchardt	
Butylacetat	123-86-4	≥ 99,5%	Sigma Aldrich	
<i>n</i> -Butylbenzol	104-51-8	≥ 98%	Aldrich Chemistry	
Cyclohexanol	108-93-0		Großgebinde	
Cyclopentanon	120-92-3	> 99%	Fluka	
Dichlormethan	75-09-2	destilliert	Großgebinde	
Diethylenglycoldimethacrylat	2358-84-1	95%	Aldrich Chemistry	300 ppm MEHQ
<i>N</i> -(Dihydroxyethyl)- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -(4-vinylbenzyl)-methyl-ammoniumchlorid			Arbeitskreis Seubert	
<i>N</i> -(Dihydroxyethyl)- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -(4-vinylbenzyl)-methyl-ammoniumchlorid * BF ₄			Arbeitskreis Seubert	
Dimethylmalonat	108-59-8	98+%	Alfa Aesar	
Dimethylphthalat	131-11-3	99%	Alfa Aesar	
Dimethylsulfoxid	67-68-5	99,50%	Grüssing	
Diocanoylperoxid (Perkadox SE-8)	762-16-3	98%	Akzo Nobel	
Divinylbenzol	1321-74-0	techn., 55%	AldrichChemistry	≤ 1500 ppm TBC
Essigsäure	64-19-7	100%, p.a.	Carl Roth	
Ethylbenzol	100-41-4	p.a.	Fluka Analytical	
Ethylenglycoldimethacrylat	97-90-5		Röhm	100 ppm MEHQ

Fortsetzung Tabelle 90:

Chemikalie	CAS-Nummer	Qualität	Hersteller	Bemerkung
Glyceroldimethacrylat	1830-78-0	Isomeren-gemisch	Santa Cruz Biotechnology	
Glycidylmethacrylat	106-91-2	$\geq 97\%$	Fluka	0,005% MEHQ
Hexansäure	142-59-8	98+%	Alfa Aesar	
Isopropanol	67-63-0	destilliert	Großgebinde	
Kaliumperoxodisulfat	7727-21-1	$\geq 99\%$	Merck KGaA	
Kupfer(I)-bromid	7787-70-4		Arbeitskreis Seubert	
Kupfer(II)-bromid	7789-45-9	99%	Sigma Aldrich	
Linalool	78-70-6	97%	Aldrich Chemistry	
Magnesiumsulfat	7487-88-9	wasserfrei	Großgebinde	
Methanol	67-56-1	Reag. Ph. Eur.	VWR Chemicals	
Methylbenzoat	93-58-3	99%	Alfa Aesar	
N-Methylpyrrolidin	120-94-5	$\geq 98\%$	Sigma Aldrich	
Methylsalicylat	119-36-8	98%	Alfa Aesar	
Natriumcarbonat	497-19-8	wasserfrei, 99,5%,	Grüssing	
Natriumchlorid	7647-14-5	min. 99,5%	AppliChem	
Natriumdodecylsulfat	151-21-3	$\geq 98,5\%$	Sigma Aldrich	
Natriumhydrogencarbonat	144-55-8	p.a.	Riedel-de Haën	
Natriumhydroxid-Plätzchen	1310-73-2	99%	Grüssing	
Natriumsulfat	7757-82-6	wasserfrei	Großgebinde	
Nitromethan	75-52-5	99%	Riedel-de Haën	
Nonylphenoethoxylat (Berol 267)	68412-54-4		Akzo Nobel	

Fortsetzung Tabelle 90:

Chemikalie	CAS-Nummer	Qualität	Hersteller	Bemerkung
Polystyrol	9003-53-6	Kalibrier- standard	Polymer Lab	M_W (Massenmittel) = 1.770.000 g/mol
Polystyrol	9003-53-6	Kalibrier- standard	Polymer Lab	M_W = 3.900.000 g/mol
Polystyrol	9003-53-6	Kalibrier- standard	Merck	M_W = 3.150.000 g/mol
Polystyrol	9003-53-6	Kalibrier- standard	Merck	M_W = 1.290.000 g/mol
Polystyrol	9003-53-6	Kalibrier- standard	Merck	M_W = 520.000 g/mol
Polystyrol	9003-53-6	Kalibrier- standard	Merck	M_W = 220.500 g/mol
Polystyrol	9003-53-6	Kalibrier- standard	Merck	M_W = 96.000 g/mol
Polystyrol	9003-53-6	Kalibrier- standard	Merck	M_W = 39.000 g/mol
Polystyrol	9003-53-6	Kalibrier- standard	Merck	M_W = 20.650 g/mol
Polystyrol	9003-53-6	Kalibrier- standard	Merck	M_W = 10.850 g/mol
Polystyrol	9003-53-6	Kalibrier- standard	Merck	M_W = 5.460 g/mol
Polystyrol	9003-53-6	Kalibrier- standard	Merck	M_W = 2.100 g/mol
Polystyrol	9003-53-6	Kalibrier- standard	Merck	M_W = 1.050 g/mol
Polystyrol	9003-53-6	Kalibrier- standard	Merck	M_W = 580 g/mol
Polyvinylalkohol Airvol 805		Sample	Air Products	
Polyvinylpyrrolidon-360	9003-39-8		Sigma Life Science	

Fortsetzung Tabelle 90:

Chemikalie	CAS-Nummer	Qualität	Hersteller	Bemerkung
<i>n</i> -Propylbenzol	103-65-1	98%	Aldrich Chemistry	
Reinstwasser	7732-18-5	$\leq 0,54 \mu\text{S}$	Merck Millipore	
Styrol	100-42-5	destilliert	Großgebinde	
Tetrabutylammoniumbromid	1643-19-2	$\geq 99,0\%$	Sigma Aldrich	
Tetrahydrofuran	109-99-9	GPR Rectapur	VWR Chemicals	
Tetrahydrofurfurylmethacrylat	2455-24-5		Degussa	150 ppm Topanol O + 100 ppm MEHQ
Toluol	108-88-3	Reag. Ph. Eur.	VWR Chemicals	
Toluol	108-88-3	destilliert	Großgebinde	
Triallylcyanurat	101-37-1	98%	Alfa Aesar	100 ppm MEHQ
Triallylisocyanurat	1025-15-6	98%	Acros Organics	
Triethylenglycoldimethacrylat	109-16-0	95%	Aldrich Chemistry	80-120 ppm MEHQ
Trimethylolpropaniallyl-ether	682-09-7	$> 85,0\%$	TCI	
Trimethylolpropantrimethacrylat	3290-92-4	techn.	Aldrich Chemistry	250 ppm MEHQ
Uracil	66-22-8	$\geq 99,0\%$	Fluka Analytikal	
Vinylhexanoat	3050-69-9	$\geq 99\%$	TCI	stabilisiert mit MEHQ

Literatur

1. Horváth, C. G. & Lipsky, S. R., *Use of Liquid Ion Exchange Chromatography for the Separation of Organic Compounds*, *Nature* **1966**, 211, 748–749.
2. Petro, M., Svec, F. & Fréchet, J. M. J., *Monodisperse Hydrolyzed Poly(glycidyl-methacrylate-co-ethylene dimethacrylate) Beads as a Stationary Phase for Normal-Phase HPLC*, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 3131–3139.
3. Kirkland, J. J., *Development of some stationary phases for reversed-phase high-performance liquid chromatography*, *J. Chromatogr. A* **2004**, 1060, 9–21.
4. Uzhel, A. S., Zatirakha, A. V., Smirnov, K. N., Smolenkov, A. D. & Shpigun, O. A., *Anion exchangers with negatively charged functionalities in hyperbranched ion-exchange layers for ion chromatography*, *J. Chromatogr. A* **2017**, 1482, 57–64.
5. Nordborg, A., Limé, F., Shchukarev, A. & Irgum, K., *A cation-exchange material for protein separations based on grafting of thiol-terminated sulfopropyl methacrylate telomers onto hydrophilized monodisperse divinylbenzene particles*, *J. Sep. Sci.* **2008**, 31, 2143–2150.
6. Sarzanini, C. & Bruzzoniti, M. C., *New materials: analytical and environmental applications in ion chromatography*, *Anal. Chim. Acta* **2005**, 540, 45–53.
7. Jackson, L. K., Joyce, R. J., Laikhtman, M. & Jackson, P. E., *Determination of trace level bromate in drinking water by direct injection ion chromatography*, *J. Chromatogr. A* **1998**, 829, 187–192.
8. Fawell, J. & Walker, M., *Approaches to determining regulatory values for carcinogens with particular reference to bromate*, *Toxicology* **2006**, 221, 149–153.
9. Srinivasan, K., Pohl, C. A. & Lin, R., *Application of Multidimensional Matrix Elimination Ion Chromatography for Bromate Analysis*, *LCGC Eur.* **2011**, 24, 322–332.
10. Pappoe, M. K., Naeeni, M. H. & Lucy, C. A., *Bromate peak distortion in ion chromatography in samples containing high chloride concentrations*, *J. Chromatogr. A* **2016**, 1444, 57–63.

11. Zatirakha, A. V., Smolenkov, A. D. & Shpigun, O. A., *Preparation and chromatographic performance of polymer-based anion exchangers for ion chromatography: A review*, Anal. Chim. Acta **2016**, 904, 33–50.
12. Bruchet, A., Dugas, V., Mariet, C., Goutelard, F. & Randon, J., *Improved chromatographic performances of glycidyl methacrylate anion-exchange monolith for fast nano-ion exchange chromatography*, J. Sep. Sci. **2011**, 34, 2079–2087.
13. Schütze, S., *Stationäre Phasen für die Anionenchromatographie - Neue Strategien zur Synthese und Modifizierung makroporöser Methacrylat-Copolymere*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2004**.
14. Haddad, P. R., Nesterenko, P. N. & Buchberger, W., *Recent developments and emerging directions in ion chromatography*, J. Chromatogr. A **2008**, 1184, 456–473.
15. Kun, K. A. & Kunin, R., *Macroreticular Resins: III. Formation of Macroreticular Styrene-Divinylbenzene Copolymers*, J. Polym. Sci. Part A-1 **1968**, 6, 2689–2701.
16. Ugelstad, J., Kaggerud, K. H., Hansen, F. K. & Berge, A., *Absorption of Low Molecular Weight Compounds in Aqueous Dispersions of Polymer-Oligomer Particles, A Two Step Swelling Process of Polymer Particles Giving an Enormous Increase in Absorption Capacity*, Makromol. Chemie **1979**, 180, 737–744.
17. Vanderhoff, J. W., Lovelace, A. M., Micale, F. J., El-Aasser, M. S. & Kornfeld, D. M., *Process of preparation of large-particle-size monodisperse*, US Patent 4247434, **1981**.
18. Okubo, M., Shiozaki, M., Tsujihiro, M. & Tsukada, Y., *Preparation of micron-size monodisperse polymer particles by seeded polymerization utilizing the dynamic monomer swelling method*, Colloid Polym. Sci. **1991**, 269, 222–226.
19. Lungfiel, K., *Untersuchungen zur Porosität und Polarität von hochquervernetzten PS/DVB-Copolymeren im Hinblick auf Eigenschaften in der RP-HPLC*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2014**.
20. Lopes Marques, R. M. & Schoenmakers, P. J., *Modelling retention in reversed-phase liquid chromatography as a function of pH and solvent composition*, J. Chromatogr. A **1992**, 592, 157–182.

21. Schoenmakers, P. J., Billiet, H. A. H. & De Galan, L., *Systematic Study of Ternary Solvent Behaviour in Reversed-Phase liquid chromatography*, J. Chromatogr. **1981**, 218, 261–284.
22. Unsal, E., Çamli, S. T., Tuncel, M., Şenel, S. & Tuncel, A., *Monodisperse–porous particles with different polarities by ‘modified seeded polymerization’ and their use as chromatographic packing in HPLC*, React. Funct. Polym. **2004**, 61, 353–368.
23. Noga, S., Bocian, S. & Buszewski, B., *Hydrophilic interaction liquid chromatography columns classification by effect of solvation and chemometric methods*, J. Chromatogr. A **2013**, 1278, 89–97.
24. Tswett, M., *Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorptionen.*, Ber. Dtsch. Bot. Ges. **1906**, 24, 316–323.
25. Martin, A. J. P. & Synge, R. L. M., *A new form of chromatogram employing two liquid phases*, Biochem. J. **1941**, 35, 1358–1368.
26. Taylor, T. I. & Urey, H. C., *Fractionation of the Lithium and Potassium Isotopes by Chemical Exchange with Zeolites*, J. Chem. Phys. **1938**, 6, 429–438.
27. Small, H., Stevens, T. S. & Bauman, W. C., *Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection*, Anal. Chem. **1975**, 47, 1801–1809.
28. Ettre, L. S., *Nomenclature for Chromatography*, Pure Appl. Chem. **1993**, 65, 819–872.
29. van Deemter, J. J., Zuiderweg, F. J. & Klinkenberg, A., *Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography*, Chem. Eng. Sci. **1956**, 5, 271–289.
30. Peters, W. A., *The efficiency and capacity of fractionating columns*, J. Ind. Eng. Chem. **1922**, 14, 476–479.
31. Giddings, J. C., *‘Eddy’ Diffusion in chromatography*, Nature **1959**, 184, 357–358.
32. Knox, J. H. & Saleem, M., *Kinetic conditions for optimum speed and resolution in column chromatography*, J. Chromatogr. Sci. **1969**, 7, 614–622.
33. Ettre, L. S., *Chromatography: the Separation Technique of the 20th Century*, Chromatographia **2000**, 51, 7–17.
34. Yeung, E. S. & Synovec, R. E., *Detectors for liquid chromatography*, Anal. Chem. **1986**, 58, 1237–1256.

35. Vailaya, A. & Horváth, C., *Retention in reversed-phase chromatography: partition or adsorption?*, J. Chromatogr. A **1998**, 829, 1–27.
36. Horváth, C., *Reversed-phase chromatography*, Trends Anal. Chem. **1981**, 1, 6–12.
37. Nawrocki, J., Dunlap, C., McCormick, A. & Carr, P. W., *Part I. Chromatography using ultra-stable metal oxide-based stationary phases for HPLC*, J. Chromatogr. A **2004**, 1028, 1–30.
38. West, C., Elfakir, C. & Lafosse, M., *Porous graphitic carbon: A versatile stationary phase for liquid chromatography*, J. Chromatogr. A **2010**, 1217, 3201–3216.
39. Knox, J. H., Kaur, B. & Millward, G. R., *Structure and performance of porous graphitic carbon in liquid chromatography*, J. Chromatogr. **1986**, 352, 3–25.
40. Unger, K. K. & Anspach, B., *Trends in stationary phases in high-performance liquid chromatography*, Trends Anal. Chem. **1987**, 6, 121–125.
41. Majors, R. E., *Recent Advances in High Performance Liquid Chromatography Packings and Columns*, J. Chromatogr. Sci. **1977**, 15, 334–351.
42. Reubsaet, J. L. E. & Jinno, K., *Characterisation of important interactions controlling retention behaviour of analytes in reversed-phase high-performance liquid chromatography*, Trends Anal. Chem. **1998**, 17, 157–166.
43. Gröticke, K. U. A., *Vergleich der Eigenschaften von PS/DVB-basierten Copolymeren unterschiedlicher Morphologie im Hinblick auf ihre Einsatzfähigkeit als stationäre Phasen in der Ionenaustauschchromatographie*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2012**.
44. Svec, F. & Fréchet, J. M. J., *New Formats of Polymeric Stationary Phases for HPLC Separations: Molded Macroporous Disks and Rods*, J. Mol. Recognit. **1996**, 9, 326–334.
45. Klampfl, C. W. & Spanos, E., *Separation of priority pollutant phenols on chemically modified poly(styrene-divinylbenzene) resins by high-performance liquid chromatography*, J. Chromatogr. A **1995**, 715, 213–218.
46. Miller, J. C., George, S. A. & Willis, B. G., *Multichannel Detection in High-Performance Liquid Chromatography*, Science **1982**, 218, 241–246.
47. Borman, S. A., *Photodiode Array Detectors for LC*, Anal. Chem. **1983**, 55, 836–842.

48. Snyder, L. R., Kirkland, J. J. & Dolan, J. W., *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2010**.
49. Tan, L. C. & Carr, P. W., *Extra-thermodynamic relationships in chromatography-study of the relationship between the slopes and intercepts of plots of $\ln k'$ vs. mobile phase composition in reversed-phase chromatography*, J. Chromatogr. A **1993**, 656, 521–535.
50. Dill, K. A., *The mechanism of solute retention in reversed-phase liquid chromatography*, J. Phys. Chem. **1987**, 91, 1980–1988.
51. Nikitas, P., Pappa-Louisi, A. & Agrafiotou, P., *New insights on the retention mechanism of non-polar solutes in reversed-phase liquid chromatographic columns*, J. Chromatogr. A **2004**, 1034, 41–54.
52. Dorsey, J. G., Cooper, W. T., Siles, B. A., Foley, J. P. & Barth, H. G., *Liquid Chromatography: Theory and Methodology*, Anal. Chem. **1998**, 70, 591–644.
53. Tan, L. C. & Carr, P. W., *Revisionist look at solvophobic driving forces in reversed-phase liquid chromatography II. Partitioning vs. adsorption mechanism in monomeric alkyl bonded phase supports*, J. Chromatogr. A **1997**, 775, 1–12.
54. Dorsey, J. G. & Dill, K. A., *The Molecular Mechanism of Retention in Reversed-Phase Liquid Chromatography*, Chem. Rev. **1989**, 89, 331–346.
55. Martire, D. E. & Boehm, R. E., *Unified theory of retention and selectivity in liquid chromatography. 2. Reversed-phase liquid chromatography with chemically bonded phases*, J. Phys. Chem. **1983**, 87, 1045–1062.
56. Pirkle, W. H. & Liu, Y., *On the relevance of face-to-edge π - π interactions to chiral recognition*, J. Chromatogr. **1996**, 749, 19–24.
57. Brindle, R. & Albert, K., *Stationary phases with chemically bonded fluorene ligands: A new approach for environmental analysis of π -electron containing solutes*, J. Chromatogr. A **1997**, 757, 3–20.
58. Sýkora, D., Tesařová, E. & Popl, M., *Interactions of basic compounds in reversed-phase high-performance liquid chromatography. Influence of sorbent character, mobile phase composition, and pH on retention of basic compounds*, J. Chromatogr. A **1997**, 758, 37–51.

59. Gau, Y. S., Sun, S. W. & Chen, R. R. L., *Optimization of high-performance liquid chromatographic separation for progestogenic, estrogenic, and androgenic steroids using factorial design*, J. Liq. Chromatogr. **1995**, 18, 2373–2382.
60. Novaković, J., Pacáková, V., Ševčík, J. & Cserhádi, T., *Quantitative structure-chromatographic retention relationship study of six underivatized equine estrogens*, J. Chromatogr. B: Biomed. Appl. **1996**, 681, 115–123.
61. Hanai, T. & Hubert, J., *Optimization of retention time of aromatic acids in liquid chromatography from log P and predicted pKa values*, J. High Resolut. Chromatogr. **1984**, 7, 524–528.
62. Reubsaet, J. L. E. & Vieskar, R., *Characterisation of π - π interactions which determine retention of aromatic compounds in reversed-phase liquid chromatography*, J. Chromatogr. A **2000**, 841, 147–154.
63. Alhedai, A., Martire, D. E. & Scott, R. P. W., *Column "dead volume" in liquid chromatography*, Analyst **1989**, 114, 869–875.
64. Weiß, J. *Ionenchromatographie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
65. Gjerde, D. T., Schmuckler, G. & Fritz, J. S., *Anion chromatography with low-conductivity eluents*, J. Chromatogr. **1979**, 186, 509–519.
66. Williams, R. J., *Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography with Ultraviolet Absorbance Detection*, Anal. Chem. **1983**, 55, 851–854.
67. Imran, M., Shafi, H., Wattoo, S. A., Chaudhary, M. T. & Usman, H. F., *Analytical methods for determination of anticoagulant rodenticides in biological samples*, Forensic Sci. Int. **2015**, 253, 94–102.
68. Cheng, J., Jandik, P. & Avdalovic, N., *Pulsed amperometric detection of sulfide, cyanide, iodide, thiosulfate, bromide and thiocyanate with microfabricated disposable silver working electrodes in ion chromatography*, Anal. Chim. Acta **2005**, 536, 267–274.
69. Wang, M.-H. et al., *Iodide analysis by ion chromatography on a new stationary phase of polystyrene-divinylbenzene agglomerated with polymerized-epichlorohydrin-dimethylamine*, Chinese Chem. Lett. **2015**, 26, 1026–1030.

70. Wu, S., Anumol, T., Gandhi, J. & Snyder, S. A., *Analysis of haloacetic acids, bromate, and dalapon in natural waters by ion chromatography–tandem mass spectrometry*, J. Chromatogr. A **2017**, 1487, 100–107.
71. Bauer, A., Luetjohann, J., Rohn, S., Kuballa, J. & Jantzen, E., *Ion chromatography tandem mass spectrometry (IC-MS/MS) multimethod for the determination of highly polar pesticides in plant-derived commodities*, Food Control **2018**, 86, 71–76.
72. Han, Y.-H. R. & Qin, X.-Z., *Determination of alendronate sodium by ion chromatography with refractive index detection*, J. Chromatogr. A **1996**, 719, 345–352.
73. Haddad, P. R. & Jackson, P. E., *Journal of Chromatography Library, Ion Chromatography Principles and Applications*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **1990**.
74. Gjerde, D. T., Schmuckler, G. & Fritz, J. S., *Anion chromatography with low-conductivity Eluents. II.*, J. Chromatogr. **1980**, 187, 35–45.
75. Slingsby, R. W. & Pohl, C. A., *Anion-Exchange selectivity in Latex-Based Columns for Ion Chromatography*, J. Chromatogr. **1988**, 458, 241–253.
76. Os, M. J. Van, Slanina, J., De Ligny, C. L., Hammers, W. E. & Agterdenbos, J., *Determination of traces of inorganic anions by means of high-performance liquid chromatography on Zipax-Sax columns*, Anal. Chim. Acta **1982**, 144, 73–82.
77. Haddad, P. R. & Cowie, C. E., *Computer-assisted optimization of eluent concentration and pH in ion chromatography*, J. Chromatogr. **1984**, 303, 321–330.
78. Mongay, C., Olmos, C. & Pastor, A., *Prediction of inorganic and organic ion behaviour with polyvalent eluents in ion chromatography*, J. Chromatogr. A **1994**, 683, 355–365.
79. Lambert, A., *Review of Gel Permeation Chromatography*, Br. Polym. J. **1971**, 3, 13–23.
80. Skoog, D. A. & Leary, J. J., *Instrumentelle Analytik - Grundlagen, Geräte, Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1996**.
81. Celebi, B., *A Simple Synthetic Route for the Preparation of a Reversed-Phase Stationary Phase Based on Monosized-Porous Hydrogel Beads and Its Chromatographic Use for Separation of Small Molecules*, Acta Chromatogr. **2017**, 29, 143–159.

82. Xiong, C. *et al.*, *Preparation and evaluation of a hydrophilic interaction and cation-exchange chromatography stationary phase modified with 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine*, J. Chromatogr. A **2018**, 1546, 56–65.
83. Gordillo-Delgado, F., Soto-Barrera, C. C. & Plazas-Saldana, J., *Synthesis and characterization of nanometric zinc oxide for a stationary phase in liquid chromatography*, J. Phys. Conf. Ser. **2017**, 786, 1-5.
84. Tanaka, N. & McCalley, D. V., *Core-Shell, Ultrasmall Particles, Monoliths, and Other Support Materials in High-Performance Liquid Chromatography*, Anal. Chem. **2016**, 88, 279–298.
85. Moldoveanu, S. C. & David, V., *Essentials in Modern HPLC Separations*, Elsevier, Amsterdam, **2013**.
86. Mazzeo, J. R., Neue, U. D., Kele, M. & Plumb, R. S., *Advancing LC Performance with Smaller Particles and Higher Pressure*, Anal. Chem. **2005**, 77, 460 A-467 A.
87. Salisbury, J. J., *Fused-core particles: A practical alternative to sub-2 micron particles*, J. Chromatogr. Sci. **2008**, 46, 883–886.
88. Li, W.-H. & Stöver, H. D. H., *Monodisperse Cross-Linked Core-Shell Polymer Microspheres by Precipitation Polymerization*, Macromolecules **2000**, 33, 4354–4360.
89. Borges, E. M., *Silica, Hybrid Silica, Hydride Silica and Non-Silica Stationary Phases for Liquid Chromatography*, J. Chromatogr. Sci. **2015**, 53, 580–597.
90. Cheong, W. J., *Porous Silica Particles As Chromatographic Separation Media: A Review*, Bull. Korean Chem. Soc. **2014**, 35, 3465–3474.
91. Bocian, S., Studzińska, S. & Buszewski, B., *Functionalized anion exchange stationary phase for separation of anionic compounds*, Talanta **2014**, 127, 133–139.
92. Sowa, I. *et al.*, *Physicochemical properties of silica gel coated with a thin layer of polyaniline (PANI) and its application in non-suppressed ion chromatography*, Talanta **2013**, 115, 451–456.
93. Huck, C. W. & Bonn, G. K., *Poly(Styrene-Divinylbenzene) Based Media for Liquid Chromatography*, Chem. Eng. Technol. **2005**, 28, 1457–1472.

94. Kas'yanova, T. N., Smolenkov, A. D., Pirogov, A. V. & Shpigun, O. A., *Effect of the acylating agent on the selectivity of anion-exchange resins and separation efficiency*, Moscow Univ. Chem. Bull. **2007**, 62, 286–289.
95. Warth, L. M. & Fritz, J. S., *Effect of length of alkyl linkage on selectivity of anion-exchange resins*, J. Chromatogr. Sci. **1988**, 26, 630–635.
96. Pohl, C. A. & Saini, C., *New developments in the preparation of anion exchange media based on hyperbranched condensation polymers*, J. Chromatogr. A **2008**, 1213, 37–44.
97. Zatirakha, A. V., Smolenkov, A. D., Pirogov, A. V., Nesterenko, P. N. & Shpigun, O., *Preparation and characterisation of anion exchangers with dihydroxy-containing alkyl substitutes in the quaternary ammonium functional groups*, J. Chromatogr. A **2014**, 1323, 104–114.
98. Vlacil, F., Vins, I. & Coupek, J., *Modified Hydroxyethyl methacrylate Copolymers as Sorbents for Ion Chromatography*, J. Chromatogr. **1987**, 391, 119–132.
99. Hradil, J. *et al.*, *Ion chromatography on methacrylate ion exchangers*, J. Chromatogr. **1989**, 475, 209–217.
100. Saari-Nordhaus, R., Henderson, I. K. & Anderson, J. M., *Universal stationary phase for the separation of anions on suppressor-based and single-column ion chromatographic systems*, J. Chromatogr. A **1991**, 546, 89–99.
101. Yan, J., Wang, X. & Cao, Z., *Swelling behavior of porous copolymers based on alkyl methacrylate esters*, React. Funct. Polym. **2000**, 46, 127–134.
102. Beneš, M. J., Horák, D. & Svec, F., *Methacrylate-based chromatographic media*, J. Sep. Sci. **2005**, 28, 1855–1875.
103. Weiss, J. & Jensen, D., *Modern stationary phases for ion chromatography*, Anal. Bioanal. Chem. **2003**, 375, 81–98.
104. Hradil, J., Králová, E. & Benes, M. J., *Methacrylate anion exchangers with enhanced affinity for nitrates*, React. Funct. Polym. **1997**, 33, 263–273.
105. Li, S., Sun, Y. & Shi, Q.-H., *Fabrication of high-capacity protein ion-exchangers with polymeric ion-exchange groups grafted onto micron-sized beads by atom transfer radical polymerization*, Biochem. Eng. J. **2015**, 103, 122–129.

106. Malshe, V. C. & Vaidya, M. S., *Synthesis of 3-chloro-2-hydroxy propyl methacrylate and ion exchange resins therefrom*, React. Funct. Polym. **1999**, 39, 83–89.
107. Kip, Ç., Erkakan, D., Gökaltun, A., Çelebi, B. & Tuncel, A., *Synthesis of a reactive polymethacrylate capillary monolith and its use as a starting material for the preparation of a stationary phase for hydrophilic interaction chromatography*, J. Chromatogr. A **2015**, 1396, 86–97.
108. Yu, Y. & Sun, Y., *Macroporous poly(glycidyl methacrylate-triallyl isocyanurate-divinylbenzene) matrix as an anion-exchange resin for protein adsorption*, J. Chromatogr. A **1999**, 855, 129–136.
109. Liu, J. et al., *High-capacity anion exchangers based on poly (glycidylmethacrylate-divinylbenzene) microspheres for ion chromatography*, Talanta **2016**, 159, 272–279.
110. Zhou, X., Xue, B., Bai, S. & Sun, Y., *Macroporous polymeric ion exchanger of high capacity for protein adsorption*, Biochem. Eng. J. **2002**, 11, 13–17.
111. Ma, J., Chen, L. & He, B., *Synthesis of Crosslinked Poly(vinyl alcohol) with L-Proline Pendant as the Chiral Stationary Phase for Resolution of Amino Acid Enantiomers*, J. Appl. Polym. Sci. **1996**, 61, 2029–2034.
112. Barron, R. E. & Fritz, J. S., *Effect of functional group structure on the selectivity of low capacity anion exchangers for monovalent anions*, J. Chromatogr. **1984**, 284, 13–25.
113. Tieke, B., *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
114. Ugelstad, J., Mork, P. C., Dahl, P. & Rangnes, P., *A Kinetic Investigation of the Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride*, J. Polym. Sci. Part C - Polym. Lett. **1969**, 27, 49–68.
115. Goodwin, J. W., Hearn, J., Ho, C. C. & Ottewill, R. H., *The Preparation and Characterisation of Polymer Latices Formed in the Absence of Surface Active Agents*, Br. Polym. J. **1973**, 5, 347–362.
116. Goodwin, J. W., Hearn, J., Ho, C. C. & Ottewill, R. H., *Studies on the preparation and characterisation of monodisperse polystyrene latices. III. Preparation without added surface active agents*, Colloid Polym. Sci. **1974**, 252, 464–471.
117. Barrett, K. E. J., *Dispersion polymerisation in organic media*, Br. Polym. J. **1973**, 5, 259–271.

118. Almog, Y., Reich, S. & Levy, M., *Monodisperse Polymeric Spheres in the Micron Size Range By a Single Step Process*, Br. Polym. J. **1982**, 14, 131–136.
119. Lok, K. P. & Ober, C. K., *Particle size control in dispersion polymerization of polystyrene*, Can. J. Chem. **1985**, 63, 209–216.
120. Tseng, C. M., Lu, Y. Y., El-Aasser, M. S. & Vanderhoff, J. W., *Uniform polymer particles by dispersion polymerization in alcohol*, J. Polym. Sci. Part A - Polym. Chem. Ed. **1986**, 24, 2955–3007.
121. Paine, A. J., Luymes, W. & McNulty, J., *Dispersion Polymerization of Styrene in Polar Solvents. 6. Influence of Reaction Parameters on Particle Size and Molecular Weight in Poly(N-vinylpyrrolidone)-Stabilized Reactions*, Macromolecules **1990**, 23, 3104–3109.
122. Li, W.-H. & Stöver, H. D. H., *Porous Monodisperse Poly(divinylbenzene) Microspheres by Precipitation Polymerization*, J. Polym. Sci. Part A - Polym. Chem. **1998**, 36, 1543–1551.
123. Li, K. & Stöver, H. D. H., *Highly Crosslinked Micron-Range Polymer Microspheres by Dispersion Polymerization of Divinylbenzene*, J. Polym. Sci. Part A - Polym. Chem. **1993**, 31, 2473–2479.
124. Vanderhoff, J. W., Micale, F. J., El-Aasser, M. S. & Tseng, C.-M., *Preparation of large particle size monodisperse latexes*, US Patent 4791162, **1988**.
125. Okubo, M. & Tsujihiro, M., *Process for preparation of monodisperse polymer particles having increased particle size*, US Patent 4996265, **1991**.
126. Ugelstad, J., Söderberg, L., Berge, A. & Bergström, J., *Monodisperse polymer particles - a step forward for chromatography*, Nature **1983**, 303, 95–96.
127. Ugelstad, J., Mørk, P. C., Kaggerud, K. H., Ellingsen, T. & Berge, A., *Swelling of oligomer-polymer particles. New methods of preparation of emulsions and polymer dispersions*. Adv. Colloid Interface Sci. **1980**, 13, 101–140.
128. Ugelstad, J. *et al.*, *Preparation and Application of Monodisperse Polymer Particles*, J. Polym. Sci. Polym. Symp. **1985**, 72, 225–240.

129. Coupek, J., Křiváková, M. & Pokorný, S., *New hydrophilic materials for chromatography: Glycol methacrylates*, J. Polym. Sci. Polym. Symp. **1973**, 42, 185–190.
130. Svec, F., Hradil, J., Coupek, J. & Kálal, J., *Macroporous Methacrylate Copolymers Containing Epoxy Groups*, Die Angew. Makromol. Chemie **1975**, 48, 135–143.
131. Svec, F., Horak, D. & Kalal, J., *Preparation of Macroporous Chelate-forming Resins from the Copolymer Glycidyl Methacrylate - Ethylenedimethacrylate Containing Iminodiacetic Groups*, Die Angew. Makromol. Chemie **1977**, 63, 37–45.
132. Lim, D., Coupek, J., Kriváková, M. & Pokorný, S., *Preparation of hydrophilic material for gel chromatography*, US Patent 4238569, **1980**.
133. Šmigol, V. & Švec, F., *Synthesis and Properties of Uniform Beads Based on Macroporous Copolymer Glycidyl Methacrylate-Ethylene Dimethacrylate: A Way to Improve Separation Media for HPLC*, J. Appl. Polym. Sci. **1992**, 46, 1439–1448.
134. Šmigol, V. & Švec, F., *Preparation of uniform size beads with enhanced hydrophilicity of pore surface, based on macroporous poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene dimethacrylate)*, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **1993**, 58, 2605–2611.
135. Horák, D. & Labský, J., *A novel hydrophilic crosslinker in preparation of hydrophilic sorbents*, React. Funct. Polym. **1997**, 32, 277–280.
136. Senel, S., Cicek, H. & Tuncel, A., *Production and Characterization of Poly(ethylene glycol dimethacrylate-styrene-glycidyl methacrylate) Microbeads*, J. Appl. Polym. Sci. **1998**, 67, 1319–1334.
137. Vianna-Soares, C. D., Kim, C. J. & Borenstein, M. R., *Hydrophilic Porous Hydroxypropyl Methacrylate–Ethyleneglycol Dimethacrylate Packing Materials Suitable for Use in Size Exclusion Chromatography*, J. Porous Mater. **2002**, 9, 67–75.
138. Gong, B., Ren, L. & Yan, C., *Preparation of Normal-Phase HPLC Stationary Phase Based on Monodisperse Hydrophilic Polymeric Beads and Their Application*, J. Appl. Polym. Sci. **2007**, 106, 2730–2735.
139. Jaćkowska, M., Bocian, S., Kosobucki, P. & Buszewski, B., *Polymeric Functionalized Stationary Phase for Separation of Ionic Compounds by IC*, Chromatographia **2010**, 72, 611–616.

140. Buszewski, B., Jaćkowska, M., Bocian, S., Kosobucki, P. & Gawdzik, B., *Functionalized polymeric stationary phases for ion chromatography*, J. Sep. Sci. **2011**, 34, 601–608.
141. Hao, J., Wang, F., Dai, X., Gong, B. & Wei, Y., *Preparation of poly(vinyltetrazole) chain-grafted poly(glycidymethacrylate-co-ethylenedimethacrylate) beads by surface-initiated atom transfer radical polymerization for the use in weak cation exchange and hydrophilic interaction chromatography*, Talanta **2011**, 85, 482–487.
142. Gölgelioğlu, Ç., Bayraktar, A., Çelebi, B., Uğuzdoğan, E. & Tuncel, A., *Aqueous size exclusion chromatography in semimicro and micro-columns by newly synthesized monodisperse macroporous hydrophilic beads as a stationary phase*, J. Chromatogr. A **2012**, 1224, 43–50.
143. Çelebi, B., Özen, B., Kip, Ç. & Tuncel, A., *A New Stationary Phase for Hydrophilic Interaction Chromatography: Polyacrylate-Based Hydrophilic, Monosized-Porous Beads with Zwitterionic Molecular Brushes*, Chromatographia **2014**, 77, 1511–1520.
144. Çelebi, B., Gökaltun, A., Arman, E., Evirgen, O. A. & Tuncel, A., *Polyethylenimine attached-poly(3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate-co-ethylene dimethacrylate) monosized-porous microspheres as a new separation medium for polar compounds*, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp. **2014**, 441, 629–637.
145. Kibar, G. & Tuncel, A., *Synthesis and characterization of monodisperse-porous, zwitterionic microbeads*, Polym. Bull. **2016**, 73, 1939–1950.
146. Çaglayan, B., Unsal, E., Çamli, S. T., Tuncel, M. & Tuncel, A., *Monodisperse porous poly(vinyl acetate-co-divinylbenzene) particles by single-stage seeded polymerization: A packing material for reversed phase HPLC*, J. Sep. Sci. **2006**, 29, 936–944.
147. Lubbad, S. H., *Wide-bore columns of poly(glycidyl methacrylate-co-divinylbenzene)-based monolithic beds for reversed-phase and anion-exchange chromatographic separation of biomolecules*, J. Chromatogr. Sci. **2017**, 55, 205–213.
148. Guo, D. et al., *Poly (styrene-divinyl benzene-glycidylmethacrylate) stationary phase grafted with poly amidoamine (PAMAM) dendrimers for rapid determination of phenylene diamine isomers in HPLC*, Talanta **2017**, 168, 188–195.

149. Li, Q. *et al.*, *Functional hydrophilic polystyrene beads with uniformly size and high cross-linking degree facilitated rapid separation of exenatide*, J. Chromatogr. B - Anal. Technol. Biomed. Life Sci. **2016**, 1017–1018, 129–135.
150. Kaltz, A., Bohra, L., Tripp, J. S. & Seubert, A., *Investigations on the selectivity of grafted high performance anion exchangers and the underlying graft mechanism*, Anal. Chim. Acta **2018**, 999, 176–183.
151. Kaltz, A., *Herstellung pfropfpolymerisierter Ionenaustauscher mit Aufklärung des Reaktionsmechanismus*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2017**.
152. Matyjaszewski, K., *Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives*, Macromolecules **2012**, 45, 4015–4039.
153. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M. & Higashimura, T., *Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization*, Macromolecules **1995**, 28, 1721–1723.
154. Wang, J.-S. & Matyjaszewski, K., *Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes*, Macromolecules **1995**, 117, 5614–5615.
155. Kanamori, K., Hasegawa, J., Nakanishi, K. & Hanada, T., *Facile Synthesis of Macroporous Cross-Linked Methacrylate Gels by Atom Transfer Radical Polymerization*, Macromolecules **2008**, 41, 7186–7193.
156. Matyjaszewski, K. & Xia, J., *Atom Transfer Radical Polymerization*, Chem. Rev. **2001**, 101, 2921–2990.
157. Unsal, E. *et al.*, *Preparation of an Ion-Exchange Chromatographic Support by A "Grafting From" Strategy Based on Atom Transfer Radical Polymerization*, Anal. Chem. **2006**, 78, 5868–5875.
158. Dai, X., He, Y., Wei, Y. & Gong, B., *Preparation of hydrophilic polymer-grafted polystyrene beads for hydrophilic interaction chromatography via surface-initiated atom transfer radical polymerization*, J. Sep. Sci. **2011**, 34, 3115–3122.

159. Pohl, C. A. & Srinivasan, K., *Electrostatically attached highly branched anion-exchange phases derived from diamines and diepoxides*, *Talanta* **2018**, 184, 338–346.
160. Zatirakha, A. V., Smolenkov, A. D., D'yachkov, I. A. & Shpigun, O. A., *The effect of alkylating agent on the efficiency and selectivity of new polymeric anion exchangers*, *Moscow Univ. Chem. Bull.* **2011**, 66, 309–314.
161. Shchukina, O. I., Zatirakha, A. V., Smolenkov, A. D., Nesterenko, P. N. & Shpigun, O. A., *Anion exchangers with branched functional ion exchange layers of different hydrophilicity for ion chromatography*, *J. Chromatogr. A* **2015**, 1408, 78–86.
162. Uzhel, A. S., Zatirakha, A. V., Shchukina, O. I., Smolenkov, A. D. & Shpigun, O. A., *Covalently-bonded hyperbranched poly(styrene-divinylbenzene)-based anion exchangers for ion chromatography*, *J. Chromatogr. A* **2016**, 1470, 97–103.
163. Zhang, K., Lou, C., Zhu, Y., Zhi, M. & Zeng, X., *Hyperbranched anion exchangers prepared from thiol-ene modified polymeric substrates for suppressed ion chromatography*, *Talanta* **2018**, 184, 491–498.
164. Sing, K. S. W. *et al.*, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603–619.
165. Seidl, J., Malinský, J., Dusek, K. & Heitz, W., *Makroporöse Styrol-Divinylbenzol-Copolymere und ihre Verwendung in der Chromatographie und zur Darstellung von Ionenaustauschern*, *Adv. Polym. Sci.* **1967**, 5, 113–213.
166. Okay, O., *Macroporous copolymer networks*, *Progress in Polymer Science* **2000**, 25, 711–779.
167. Cheng, C. M., Vanderhoff, J. W. & El-Aasser, M. S., *Monodisperse Porous Polymer Particles: Formation of the Porous Structure*, *J. Polym. Sci. Part A - Polym. Chem.* **1992**, 30, 245–256.
168. Cheng, C. M., Micale, F. J., Vanderhoff, J. W. & El-Aasser, M. S., *Synthesis and Characterization of Monodisperse Porous Polymer Particles*, *J. Polym. Sci. Part A - Polym. Chem.* **1992**, 30, 235–244.
169. Fekete, S., Oláh, E. & Fekete, J., *Fast liquid chromatography: The domination of core-shell and very fine particles*, *J. Chromatogr. A* **2012**, 1228, 57–71.

170. Galea, C., Mangelings, D. & Vander Heyden, Y., *Characterization and classification of stationary phases in HPLC and SFC - a review*, Anal. Chim. Acta **2015**, 886, 1–15.
171. Nevejans, F. & Verzele, M., *On the structure and chromatographic behaviour of polystyrene phases*, J. Chromatogr. A **1987**, 406, 325–342.
172. Füßler, R., *Ausschluß- und ionenchromatographische Untersuchungen zur Porenstruktur von PS/DVB-Copolymeren als Trägermaterial für die Ionenchromatographie*, Dissertation, Universität Hannover, **2001**.
173. Füßler, R., Schäfer, H. & Seubert, A., *Effect of the porosity of PS–DVB-copolymers on ion chromatographic behavior in inverse size-exclusion and ion chromatography*, Anal. Bioanal. Chem. **2002**, 372, 705–711.
174. Casassa, E. F., *Equilibrium distribution of flexible polymer chains between a macroscopic solution phase and small voids*, J. Polym. Sci. Part C Polym. Lett. **1967**, 5, 773–778.
175. Halász, I. & Martin, K., *Bestimmung der Porenverteilung (10 - 4000 Å) von Festkörpern mit der Methode der Ausschluß-Chromatographie*, Berichte der Bunsen-Gesellschaft **1975**, 79, 731–732.
176. Halász, I. & Martin, K., *Pore Sizes of Solids*, Angew. Chemie Int. Ed. **1978**, 17, 901–908.
177. Halász, I. & Vogtel, P., *Bestimmung von morphologischen Eigenschaften quellbarer Festkörper durch Ausschluß-Chromatographie*, Angew. Chemie **1980**, 92, 25–29.
178. DePhillips, P. & Lenhoff, A. M., *Pore size distributions of cation-exchange adsorbents determined by inverse size-exclusion chromatography*, J. Chromatogr. A **2000**, 883, 39–54.
179. Knox, J. H. & Scott, H. P., *Theoretical models for size-exclusion chromatography and calculation of pore size distribution from size-exclusion chromatography data*, J. Chromatogr. **1984**, 316, 311–332.
180. Gorbunov, A. A., Solovyova, L. Y. & Pasechnik, V. A., *Fundamentals of the theory and practice of polymer gel-permeation chromatography as a method of chromatographic porosimetry*, J. Chromatogr. **1988**, 448, 307–332.

181. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E., *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, J. Am. Chem. Soc. **1938**, 60, 309–319.
182. Barrett, E. P., Joyner, L. G. & Halenda, P. P., *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*, J. Am. Chem. Soc. **1951**, 73, 373–380.
183. de Boer, J. H. *et al.*, *The t-curve of multimolecular N₂-adsorption*, J. Colloid Interface Sci. **1966**, 21, 405–414.
184. Storck, S., Bretinger, H. & Maier, W. F., *Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis*, Appl. Catal. A: Gen. **1998**, 174, 137–146.
185. Gubskaya, A. V. & Kusalik, P. G., *The total molecular dipole moment for liquid water*, J. Chem. Phys. **2002**, 117, 5290–5302.
186. Liang, C. & Lucy, C. A., *Characterization of ion chromatography columns based on hydrophobicity and hydroxide eluent strength*, J. Chromatogr. A **2010**, 1217, 8154–8160.
187. Baten, P. *et al.*, *Characterisation of reversed-phase liquid chromatographic columns by chromatographic tests. Evaluation of 36 test parameters: repeatability, reproducibility and correlation*, J. Chromatogr. A **2002**, 977, 39–58.
188. Fritz, J. S., *Factors affecting selectivity in ion chromatography*, J. Chromatogr. A **2005**, 1085, 8–17.
189. Sergeev, G. M., Sergeeva, V. P., Elipasheva, E. V., Maksimova, T. V. & Kulikov, P. N., *Anion Exchange Selectivity: Study of Sorbents with Various Matrices for Separation of Chlorine Oxoanions and Chloroacetic Acids*, Russ. J. Appl. Chem. **2012**, 85, 352–358.
190. Yuchi, A., *Diverse Secondary Interactions between Ions Exchanged into the Resin Phase and Their Analytical Applications*, Anal. Sci. **2014**, 30, 51–57.
191. Schottel, B. L., Chifotides, H. T. & Dunbar, K. R., *Anion- π interactions*, Chem. Soc. Rev. **2008**, 37, 68–83.
192. Marcus, Y., *Ionic Radii in Aqueous Solutions*, Chem. Rev. **1988**, 88, 1475–1498.
193. Smith, D. W., *Ionic hydration enthalpies*, J. Chem. Educ. **1977**, 54, 540.

194. Li, M., Zhuang, B., Lu, Y., Wang, Z.-G. & An, L., *Accurate Determination of Ion Polarizabilities in Aqueous Solutions*, J. Phys. Chem. B **2017**, 121, 6416–6424.
195. Bruzzoniti, M. C., Mentasti, E., Pohl, C. A., Riviello, J. M. & Sarzanini, C., *Effect of ion-exchange site and eluent modifiers on the anion-exchange of carboxylic acids*, J. Chromatogr. A **2001**, 925, 99–108.
196. Shchukina, O. I., Zatirakha, A. V., Uzhel, A. S., Smolenkov, A. D. & Shpigun, O. A., *Novel polymer-based anion-exchangers with covalently-bonded functional layers of quaternized polyethyleneimine for ion chromatography*, Anal. Chim. Acta **2017**, 964, 187–194.
197. Barron, R. E., *An investigation of the preparation and use of low-capacity anion exchangers in single-column ion chromatography*, Dissertation, Iowa State University, **1983**.
198. Creekmore, R. W. & Reilley, C. N., *Nuclear Magnetic Double Resonance Study of Water Movement in an Ion Exchange Resin System*, Anal. Chem. **1970**, 42, 725–729.
199. Frankel, L. S., *Ion-Exchange Kinetics via Nuclear Magnetic Resonance*, Anal. Chem. **1970**, 42, 1638–1642.
200. Nandan, D. & Gupta, A. R., *Solvent Sorption Isotherms, Swelling Pressures, and Free Energies of Swelling of Polystyrenesulfonic Acid Type Cation Exchangers in Water and Methanol*, J. Phys. Chem. **1977**, 81, 1174–1179.
201. Toteja, R. S. D., Jangida, B. L., Sundaresan, M. & Venkataramani, B., *Water Sorption Isotherms and Cation Hydration in Dowex 50W and Amberlyst-15 Ion Exchange Resins*, Langmuir **1997**, 13, 2980–2982.
202. Okada, T. & Harada, M., *Hydration of Halide Anions in Ion-Exchange Resin and Their Dissociation from Cationic Groups*, Anal. Chem. **2004**, 76, 4564–4571.
203. Nandan, D., Venkataramani, B. & Gupta, A. R., *Ionic Hydration and Water Sorption Isotherms of Ion Exchange Resins*, Langmuir **1993**, 9, 1786–1793.
204. Vajda, P., Felinger, A. & Guiochon, G., *Evaluation of surface excess isotherms in liquid chromatography*, J. Chromatogr. A **2013**, 1291, 41–47.
205. Tripp, J., *Einfluss der funktionellen Gruppe auf die Selektivität pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2014**.

206. Tchaplá, A., Colin, H. & Guiochon, G., *Linearity of Homologous Series Retention Plots in Reversed-Phase Liquid Chromatography*, Anal. Chem. **1984**, 56, 621–625.
207. Jandera, P., *Reversed-phase liquid chromatography of homologous series: A general method for prediction of retention*, J. Chromatogr. A **1984**, 14, 13–36.
208. Cruz, E., Euerby, M. R., Johnson, C. M. & Hackett, C. A., *Chromatographic Classification of Commercially Available Reverse-Phase HPLC Columns*, Chromatographia **1997**, 44, 151–161.
209. Jandera, P., Colin, H. & Guiochon, G., *Interaction Indexes for Prediction of Retention in Reversed-Phase Liquid Chromatography*, Anal. Chem. **1982**, 54, 435–441.
210. Engelhardt, H. & Jungheim, M., *Comparison and characterization of reversed phases*, Chromatographia **1990**, 29, 59–68.
211. Jandera, P. & Hájek, T., *Mobile phase effects on the retention on polar columns with special attention to the dual hydrophilic interaction–reversed-phase liquid chromatography mechanism, a review*, J. Sep. Sci. **2018**, 41, 145–162.
212. Kazakevich, Y. V. & McNair, H. M., *Study of the Excess Adsorption of the Eluent Components on Different Reversed-Phase Adsorbents*, J. Chromatogr. Sci. **1995**, 33, 321–327.
213. Kazakevich, Y. V., LoBrutto, R., Chan, F. & Patel, T., *Interpretation of the excess adsorption isotherms of organic eluent components on the surface of reversed-phase phenyl modified adsorbents. Effect on the analyte retention*, J. Chromatogr. A **2001**, 913, 75–87.
214. Bocian, S., Vajda, P., Felinger, A. & Buszewski, B., *Solvent excess adsorption on the stationary phases for reversed-phase liquid chromatography with polar functional groups*, J. Chromatogr. A **2008**, 1204, 35–41.
215. Lungfiel, K., *Untersuchung zur Porosität von hochquervernetzten PS/DVB-Copolymeren*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2010**.
216. Lewin, J. L., Maerzke, K. A., Schultz, N. E., Ross, R. B. & Siepmann, J. I., *Prediction of Hildebrand Solubility Parameters of Acrylate and Methacrylate Monomers and Their Mixtures by Molecular Simulation*, J. Appl. Polym. Sci. **2010**, 116, 1–9.

217. Rabelo, D. & Coutinho, F. M. B., *Structure and properties of styrene-divinylbenzene copolymers I. Pure solvents as pore forming agents*, Polym. Bull. **1994**, 33, 479–486.
218. Sangster, J., *Octanol-Water Partition Coefficients of Simple Organic Compounds*, Journal of Physical and Chemical Reference Data **1989**, 18, 1111–1229.
219. Evonik Industries, *MSDS - 1,4-Butandiol dimethacrylat*, **2013**.
220. Evonik Industries, *MSDS - Ethylenglycol dimethacrylat*, **2013**.
221. Evonik Industries. *MSDS - Tetrahydrofurfurylmethacrylat*, **2009**.
222. Barton, A. F. M., *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Press, Boca Raton FL, **1991**.
223. Sigma-Aldrich. *MSDS - Toluol*, **2014**.
224. Carl Roth. *MSDS - Linalool*, Version 2, **2014**.
225. Merck. *MSDS - Divinylbenzol*, **2010**.
226. Prothmann, J., *Funktionalisierung und Vergleich von Methacrylat-Polymeren mit der hydrophilen EVO-III-Methode und der hydrophoben EVO-III-Methode zur Herstellung von Anionenaustauschern*, Forschungspraktikum, Philipps-Universität Marburg, **2014**.
227. Roice, M., Subhashchandran, K. P., Gean, A. V., Franklin, J. & Rajasekharan Pillai, V. N., *Synthesis and characterization of glycerol dimethacrylate cross-linked polymethyl methacrylate: a resin for solid phase peptide synthesis*, Polymer **2003**, 44, 911–922.
228. Roice, M. & Pillai, V. N. R., *Poly(styrene-co-glycerol dimethacrylate): Synthesis, characterization, and application as a resin for gel-phase peptide synthesis*, J. Polym. Sci. Part A - Polym. Chem. **2005**, 43, 4382–4392.
229. Uguzdogan, E., *Synthesis and characterization of hydrophilic and spherical poly(glycerol dimethacrylate-co-glycerol-1,3-diglycerolate diacrylate) microbeads*, Des. Monomers Polym. **2013**, 16, 250–262.
230. Gomez, C. G., Alvarez Igarzabal, C. I. & Strumia, M. C., *Effect of the crosslinking agent on porous networks formation of hema-based copolymers*, Polymer **2004**, 45, 6189–6194.

231. Kim, D. O. & Jin, J. H., *Mechanical Property Investigation of Single Polymer Particles with the Variation of Molecular Structure of Crosslinking Monomer*, J. Appl. Polym. Sci. **2007**, 105, 783–789.
232. Kim, D., Lee, D. Y., Lee, K. & Choe, S., *Effect of Crosslinking Agents on the Morphology of Polymer Particles Produced by One-Step Seeded Polymerization*, Macromol. Res. **2009**, 17, 250–258.
233. Kao, Y.-C., Whang, W.-T., Chen, Y.-C. & Chen, K.-C., *Chemistry Effect of crosslinking agents on the dispersive behaviour of polymer particles in seed swelling polymerisation*, J. Ind. Eng. Chem. **2017**, 51, 216–222.
234. TCI Europe, *MSDS - Diethylenglycoldimethacrylat*, **2018**.
235. Sigma-Aldrich, *MSDS - Triethylenglycoldimethacrylat*, **2019**.
236. Evonik Industries, *MSDS - Trimethylolpropantrimethacrylat*, **2013**.
237. Tuncel, A., Tuncel, M., Cicek, H. & Fidanboy, O., *2-Hydroxyethylmethacrylate carrying uniform porous particles: preparation and electron microscopy*, Polym. Int. **2002**, 51, 75–84.
238. Merck, *MSDS - Glycidylmethacrylat*, **2013**.
239. Hosoya, K., Kishii, Y., Kimata, K., Araki, T. & Tanaka, N., *Efficiency of Porous Hydrophilic Polymer-based Packing Materials in Chromatographic Analysis of Drugs Existing with Polypeptide*, Chromatographia **1994**, 38, 177–182.
240. <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1528241.html> - *Glyceroldimethacrylat*, **04.09.2020**.
241. Hosoya, K. & Fréchet, J. M. J., *Influence of the Seed Polymer on the Chromatographic Properties of Size Monodisperse Polymeric Separation Media Prepared by a Multi-Step Swelling and Polymerization Method*, J. Polym. Sci. Part A - Polym. Chem. **1993**, 31, 2129–2141.
242. McDonald, C. J. & Devon, M. J., *Hollow latex particles: synthesis and applications*, Adv. Colloid Interface Sci. **2002**, 99, 181–213.
243. Rahane, S. B., Hensarling, R. M., Sparks, B. J., Stafford, C. M. & Patton, D. L., *Synthesis of multifunctional polymer brush surfaces via sequential and orthogonal thiol-click reactions*, J. Mater. Chem. **2012**, 22, 932–943.

244. Fleet, R., van den Dungen, E. T. & Klumperman, B., *Synthesis of novel glycopolymer brushes via a combination of RAFT-mediated polymerisation and ATRP*, S. Afr. J. Sci. **2011**, 107, 1–11 (2011).
245. Nehles, D., Persönliche Mitteilung, **2020**.
246. Tripp, J. S., Persönliche Mitteilung, **2016**.
247. Hesse, M., Meier, H. & Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, New York, **1991**.
248. Swift, G., Carraher Jr., C. E., Bowman, C. N. (Ed.), *Polymer Modification*, Springer Science+Business Media, New York, 1997.
249. Rusli, A., Raffi, N. S. M. & Ismail, H., *Solubility, miscibility and processability of thermosetting monomers as reactive plasticizers of polyetherimide*, Procedia Chem. **2016**, 19, 776–781.
250. Evonik Industries, *MSDS - Triallylisocyanurat*, **2014**.
251. Evonik Industries, *MSDS - Triallylcyanurat*, **2014**.
252. TCI Europe, *MSDS - 1,3,5-Triacryloylhexahydro-1,3,5-triazin*, **2018**.
253. Sigma-Aldrich, *MSDS - 1,4-Cyclohexandimethanoldivinylether*, **2019**.
254. Santa Cruz Biotechnology, *MSDS - 3,9-Divinyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan*, **2011**.
255. TCI Europe, *MSDS - Trimethylolpropandiallylether*, **2018**.
256. TCI Europe, *MSDS - Vinylhexanoat*, **2018**.
257. Sigma-Aldrich, *MSDS - Butylacetat*, **2019**.
258. Merck, *MSDS - 2-Ethylhexansäure*, **2017**.
259. Merck, *MSDS - Hexansäure*, **2017**.
260. Merck, *MSDS - 1-Heptanol*, **2017**.
261. Merck, *MSDS - Dimethylmalonat*, **2018**.
262. Merck, *MSDS - Cyclohexanol*, **2014**.
263. Merck, *MSDS - 1-Pentanol*, **2018**.

264. Merck, *MSDS - Isopentanol*, **2017**.
265. Sigma-Aldrich, *MSDS - Cyclopentanone*, **2018**.
266. ThermoFisher Scientific, *MSDS - 2-Ethyl-1-butanol*, **2018**.
267. Merck, *MSDS - Dimethylphthalate*, **2015**.
268. ThermoFisher Scientific, *MSDS - Methylsalicylate*, **2019**.
269. Nita, L. E., Nistor, M. T., Chiriac, A. P. & Neamtu, I., *Cross-Linking Structural Effect of Hydrogel Based on 2-Hydroxyethyl Methacrylate*, Ind. Eng. Chem. Res. **2012**, 51, 7769–7776.
270. http://www.intermediates.basf.com/chemicals/vinyl-monomers_ETHERS/cyclohexane-dimethanol-divinyl-ether, *1,4-Cyclohexanedimethanol divinylether*, **04.09.2020**.
271. Elias, H., *Makromoleküle - Band 1*, Wiley-VCH, Weinheim, **1990**.
272. Hirayama, C., Ihara, H., Nagaoka, S. & Makise, H., *Porous Polymer Packings from Vinyl Ether Derivatives for Reversed-Phase Liquid Chromatography*, Chromatographia **1992**, 33, 19–24.
273. Zhao, H. *et al.*, *Copolymerization of Divinyl Ether and Maleic Anhydride via Charge Transfer Complex*, Adv. Mater. Res. **2006**, 11–12, 741–744.
274. Chiriac, A. P., Nita, L. E. & Nistor, M. T., *Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate with a Comonomer with Spiroacetal Moiety*, J. Polym. Sci. Part A - Polym. Chem. **2008**, 49, 1543–1551.
275. Nita, L. E., Chiriac, A. P. & Nistor, M. T., *Upon the emulsion polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate with 3,9-divinyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecane*, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp. **2011**, 381, 111–117.
276. Nita, L. E. *et al.*, *Patterning poly(maleic anhydride-co-3,9-divinyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro (5.5) undecane) copolymer bioconjugates for controlled release of drugs*, Int. J. Pharm. **2015**, 493, 328–340.
277. Chiriac, A. P. *et al.*, *Upon synthesis of a polymeric matrix with pH and temperature responsiveness and antioxidant bioactivity based on poly(maleic anhydride-co-3,9-divinyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5.5] undecane) derivatives*, Mater. Sci. Eng. C **2015**, 50, 348–357.

278. Patras, G., Qiao, G. G. & Solomon, D. H., *Characterization of the pore structure of aqueous three-dimensional polyacrylamide gels with a novel cross-linker*, Electrophoresis **2000**, 21, 3843–3850.
279. Rytzel, A., *Thermal properties of copolymers of alkyl methacrylates with triallyl cyanurate*, Acta Polym. **1989**, 40, 690–694.
280. Salam, N. *et al.*, *A ruthenium-grafted triazine functionalized mesoporous polymer: a highly efficient and multifunctional catalyst for transfer hydrogenation and the Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions*, Dalt. Trans. **2014**, 43, 7057–7068.
281. Zhong, J. *et al.*, *In Situ Polymerization of Monolith Based on Poly(Triallyl Isocyanurate- co-Trimethylolpropane Triacrylate) and Its Application in High-Performance Liquid Chromatography*, J. Chromatogr. Sci. **2015**, 53, 531–536.
282. Lin, C.-L. *et al.*, *Poly(triallyl isocyanurate-co-ethylene dimethacrylate-co-alkyl methacrylate) stationary phases in the chromatographic separation of hydrophilic solutes*, J. Chromatogr. A **2013**, 1272, 65–72.
283. Clampitt, B. H., German, D. E. & Galli, J. R., *Polymerization of Triallyl Cyanurate*, J. Polym. Sci. **1958**, XXVII, 515–522.
284. Likhterov, V. R. *et al.*, *Inter- and intramolecular rearrangements of cyanuric acid triallyl esters*, Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedin. **1988**, 24, 376–379.
285. Sigma-Aldrich, *MSDS - Vinylacetat*, **2015**.
286. Li, R. *et al.*, *A Novel Medium Poly(vinyl acetate-triallyl isocyanurate-divinylbenzene) Coupled with Oligo-beta-Cyclodextrin for the Isolation of Puerarin from Pueraria Flavones*, Chromatographia **2010**, 72, 47–54.
287. Rusli, A., Cook, W. & Liang, G. G., *Allylic monomers as reactive plasticizers of polyphenylene oxide. Part I: Uncured Systems*, Eur. Polym. J. **2011**, 47, 1775–1784.
288. Supelco, *MSDS - Methanol*, **2019**.
289. Merck, *MSDS - 2-Pyrrolidon*, **2017**.
290. Bai, F., Yang, X., Zhao, Y. & Huang, W., *Synthesis of core-shell microspheres with active hydroxyl groups by two-stage precipitation polymerization*, Polym. Int. **2005**, 54, 168–174.

291. Bai, F., Yang, X. & Huang, W., *Narrow-Disperse or Monodisperse Crosslinked and Functional Core–Shell Polymer Particles Prepared by Two-Stage Precipitation Polymerization*, J. Appl. Polym. Sci. **2006**, 100, 1776–1784.
292. Penner, N. A. & Nesterenko, P. N., *Application of neutral hydrophobic hypercrosslinked polystyrene to the separation of inorganic anions by ion chromatography*, J. Chromatogr. A **2000**, 884, 41–51.
293. Guo, D. *et al.*, *Polystyrene-divinylbenzene-glycidyl methacrylate stationary phase grafted with poly (amidoamine) dendrimers for ion chromatography*, J. Chromatogr. A **2016**, 1456, 113–122.

Lebenslauf

Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation

Untersuchungen zur Hydrophilie und Selektivität polymerer stationärer Phasen für die Ionenaustauschchromatographie

selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Dritte waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der Dissertation nicht beteiligt; insbesondere habe ich hierfür nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden. Mit dem Einsatz von Software zur Erkennung von Plagiaten bin ich einverstanden.

Marburg, den 01.10.2020

(Lea Bohra)

